

Zur Bedeutung von Monoglyceriden für die Fleischverarbeitung

BERT SCHLATTERER

1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026



Dissertationsdruck Franz Frank, München 23,
Werneckstraße 27, Tel. 34 36 51

Aus dem Institut für Nahrungsmittelkunde
der Tierärztlichen Fakultät der Universität München

Vorstand: Professor Dr. L. Kotter

ZUR BEDEUTUNG VON MONOGLYCERIDEN
FÜR DIE FLEISCHVERARBEITUNG

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der veterinär-medizinischen Doktorwürde
der Tierärztlichen Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität
München

von

Bert Schlatterer

aus

Calw

München 1965

Gedruckt mit Genehmigung der Tierärztlichen Fakultät
der Universität München

Dekan: Prof. Dr. L. Kotter

Referent: Prof. Dr. L. Kotter

Tag der Promotion: 28. 7. 1965

Einleitung	1
1. Die Kunst der Dichtung	2
2. Die Kunst der Darstellung	3
3. Die Kunst der Darstellung	4
4. Die Kunst der Darstellung	5
5. Die Kunst der Darstellung	6
6. Die Kunst der Darstellung	7
7. Die Kunst der Darstellung	8
8. Die Kunst der Darstellung	9
9. Die Kunst der Darstellung	10
10. Die Kunst der Darstellung	11
11. Die Kunst der Darstellung	12
12. Die Kunst der Darstellung	13
13. Die Kunst der Darstellung	14
14. Die Kunst der Darstellung	15
15. Die Kunst der Darstellung	16
16. Die Kunst der Darstellung	17
17. Die Kunst der Darstellung	18
18. Die Kunst der Darstellung	19
19. Die Kunst der Darstellung	20
20. Die Kunst der Darstellung	21
21. Die Kunst der Darstellung	22
22. Die Kunst der Darstellung	23
23. Die Kunst der Darstellung	24
24. Die Kunst der Darstellung	25
25. Die Kunst der Darstellung	26
26. Die Kunst der Darstellung	27
27. Die Kunst der Darstellung	28
28. Die Kunst der Darstellung	29
29. Die Kunst der Darstellung	30
30. Die Kunst der Darstellung	31
31. Die Kunst der Darstellung	32
32. Die Kunst der Darstellung	33
33. Die Kunst der Darstellung	34
34. Die Kunst der Darstellung	35
35. Die Kunst der Darstellung	36
36. Die Kunst der Darstellung	37
37. Die Kunst der Darstellung	38
38. Die Kunst der Darstellung	39
39. Die Kunst der Darstellung	40
40. Die Kunst der Darstellung	41
41. Die Kunst der Darstellung	42
42. Die Kunst der Darstellung	43
43. Die Kunst der Darstellung	44
44. Die Kunst der Darstellung	45
45. Die Kunst der Darstellung	46
46. Die Kunst der Darstellung	47
47. Die Kunst der Darstellung	48
48. Die Kunst der Darstellung	49
49. Die Kunst der Darstellung	50
50. Die Kunst der Darstellung	51
51. Die Kunst der Darstellung	52
52. Die Kunst der Darstellung	53
53. Die Kunst der Darstellung	54
54. Die Kunst der Darstellung	55
55. Die Kunst der Darstellung	56
56. Die Kunst der Darstellung	57
57. Die Kunst der Darstellung	58
58. Die Kunst der Darstellung	59
59. Die Kunst der Darstellung	60
60. Die Kunst der Darstellung	61
61. Die Kunst der Darstellung	62
62. Die Kunst der Darstellung	63
63. Die Kunst der Darstellung	64
64. Die Kunst der Darstellung	65
65. Die Kunst der Darstellung	66
66. Die Kunst der Darstellung	67
67. Die Kunst der Darstellung	68
68. Die Kunst der Darstellung	69
69. Die Kunst der Darstellung	70
70. Die Kunst der Darstellung	71
71. Die Kunst der Darstellung	72
72. Die Kunst der Darstellung	73
73. Die Kunst der Darstellung	74
74. Die Kunst der Darstellung	75
75. Die Kunst der Darstellung	76
76. Die Kunst der Darstellung	77
77. Die Kunst der Darstellung	78
78. Die Kunst der Darstellung	79
79. Die Kunst der Darstellung	80
80. Die Kunst der Darstellung	81
81. Die Kunst der Darstellung	82
82. Die Kunst der Darstellung	83
83. Die Kunst der Darstellung	84
84. Die Kunst der Darstellung	85
85. Die Kunst der Darstellung	86
86. Die Kunst der Darstellung	87
87. Die Kunst der Darstellung	88
88. Die Kunst der Darstellung	89
89. Die Kunst der Darstellung	90
90. Die Kunst der Darstellung	91
91. Die Kunst der Darstellung	92
92. Die Kunst der Darstellung	93
93. Die Kunst der Darstellung	94
94. Die Kunst der Darstellung	95
95. Die Kunst der Darstellung	96
96. Die Kunst der Darstellung	97
97. Die Kunst der Darstellung	98
98. Die Kunst der Darstellung	99
99. Die Kunst der Darstellung	100

Meiner lieben Frau

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 EINLEITUNG	1
2 LITERATUR	3
2.1 <u>Physik und Chemie der Grenzflächen</u>	3
2.11 Begriff der Grenzflächen	3
2.12 Thermodynamische Grundlagen der Grenzflächen- spannung	3
2.13 Oberflächen- und Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten	5
2.14 Oberflächen- und Grenzflächenspannung fester Stoffe	6
2.15 Spreitung	7
2.151 Spreitung von Flüssigkeiten auf Flüssigkeiten	7
2.152 Spreitung von Flüssigkeiten auf Festkörpern	7
2.2 <u>Emulsionen</u>	8
2.21 Grundsätzliches	8
2.22 Emulgatoren	9
2.221 Einteilung und Allgemeines	9
2.221 1 Emulgatoren mit genau definiertem Aufbau	10
2.221 11 Estergruppe der nichtionogenen Emulgatoren	11
2.221 12 Äthergruppe der nichtionogenen Emulgatoren	12
2.221 13 Wichtige Handelsformen von Emulgatoren aus beiden Gruppen	12
2.221 2 Natürliche, nicht genau definierte Emulgatoren	12
2.222 Emulgatoren und Lebensmittelrecht	13

	Seite
2,23 Herstellung von Emulsionen	14
2,231 Überlegungen zur Ermittlung günstiger Emulgatoren	15
2,232 Zugabe der Emulgatoren	17
2,233 Methoden zur Emulgierung	17
2,234 Stabilität von Emulsionen	17
2,3 <u>Fette als Bestandteile von Emulsionen</u>	20
2,31 Einteilung der Lipide	20
2,32 Bausteine der Glyceride	20
2,321 Glycerin	20
2,322 Fettsäuren	20
2,322 1 Gesättigte Fettsäuren	21
2,322 2 Ungesättigte Fettsäuren	21
2,33 Triglyceride	22
2,34 Triglyceridstruktur des Schweinedepotfettes	23
2,35 Phosphoglyceridgehalt von Muskelgewebe	23
2,36 Polymorphie der Triglyceridkristalle	24
2,37 Emulgierbarkeit verschiedener Speisefette	25
2,4 <u>Monoglyceride</u>	25
2,41 Vorkommen	25
2,42 Darstellung	26
2,421 Herstellung reiner Monoglyceride	26
2,422 Herstellung gemischter Partialester	27
2,422 1 Veresterung	27
2,422 2 Glycerinolyse	28

2.422	21	Glycerinolyse in heterogener Phase	28
2.422	22	Glycerinolyse in homogener Phase	29
2.423		Monoglyceridanreicherung in Gemischen von Partialestern	29
2.423	1	Alkoholextraktion	29
2.423	2	Flüssig-Flüssig-Extraktion	30
2.423	3	Fraktionierte Kristallisation	30
2.423	4	Molekulardestillation	30
2.43		Physikalisch-chemische Eigenschaften der Monoglyceride	30
2.431		Isomerie	30
2.432		Isomerisierung	31
2.433		Kristallverhalten	32
2.434		Verhalten gegenüber Wasser	33
2.435		Löslichkeit in Öl	34
2.436		Viskosität von Monoglyceriden	35
2.437		Grenzflächenverhalten von Monoglyceriden	35
2.438		Monoglyceridzusatz zu Milch	37
2.44		Analytik	37
2.441		Harnstoffaddukte	37
2.442		Titrimetrische Methoden	38
2.442	1	Pohle-Mehlenbacher-Methode	38
2.442	2	Mängel der Perjodsäuremethode	39
2.442	3	Methode von Nogare und Oemler	40
2.442	4	Methode von Kruty, Segur und Miner	40
2.442	5	Methode von L. Hartmann	41
2.442	6	Bestimmung von 1- und 2-Monoglyceriden	41

	Seite
2.442 7 Analyse von Glycerin	41
2.443 Chromatographische Bestimmungsmethoden	42
2.443 1 Säulenchromatographische Verfahren	42
2.443 2 Dünnschichtchromatographische Verfahren	44
2.443 3 Papierchromatographische Verfahren	45
2.443 4 Gaschromatographische Verfahren	45
2.444 Gegenstromverteilung	47
2.445 Fraktionierte Kristallisation	47
2.446 Molekulardestillation	47
2.447 IR-Spektroskopie	48
2.448 Enzymatische Analysenverfahren	49
2.45 Verdauungs- und ernährungsphysiologische Eigenschaften der Monoglyceride	49
2.46 Monoglyceridverwendung	50
2.461 Wirkungsmechanismus in stärkehaltigen Lebensmitteln	51
2.462 Wirkungsmechanismus in Sahneiscreme	51
2.47 Monoglyceridderivate	52
2.471 Acetylierte Monoglyceride	52
2.472 Butylierte Glyceride	53
2.473 Zitronensäure-Glyceride	53
2.474 Lactoglyceride	53
2.475 Monoglyceridsulfate und -sulfonate	53
2.476 Monoglyceridphosphate	53
2.48 Fettsäureester des Di- und Polyglycerins	54

	Seite
2.5	<u>Physikalisch-chemische Vorgänge bei der Brühwurstherstellung</u> 54
2.51	Allgemeines 54
2.52	Zusammensetzung des Muskelgewebes 54
2.53	Wechselwirkung zwischen Muskeleiweiß und Wasser 55
2.531	Hydratation 55
2.532	Proteinlöslichkeit 57
2.54	Emulgiervorgänge im Brühwurstbrät 59
2.541	Allgemeines 59
2.542	Emulgierkapazität 61
2.543	Emulsionsstabilität 62
2.55	Aufwertung der emulgierenden Eigenschaften der Fleischproteine 63
2.56	Eiweißmembranen unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse an MilCHFettkügelchen 64
2.57	Wirkung synthetischer Emulgatoren in Brühwurstbrät 65
3	EIGENE UNTERSUCHUNGEN 67
3.1	<u>Grenzflächenverhalten von Muskel- und Leberextrakten in Gegenwart von Öl und Monoglyceridlösungen</u> 67
3.11	Material und Methodik 67
3.111	Meßtechnik 67
3.112	Gewinnung der Muskeleiweißkörper 68
3.113	Herstellung verschiedener Schweineleberextrakte 69
3.113 1	Allgemeines 69

	Seite
3.113 2 Herstellung wässriger Leberextrakte	70
3.113 3 Herstellung salzlöslicher Leberextrakte	70
3.113 4 Konzentrierung der Extrakte	70
3.113 5 Herstellung des Leberlipoidextraktes	70
3.114 Hydrophober Grenzflächenpartner	71
3.115 Monoglyceridpräparat	71
3.12 Ergebnisse	71
3.121 Kennzahlen des Erdnußöls	71
3.122 Charakterisierung des Monoglycerides	72
3.123 Tabellen 1 bis 17	73
3.13 Besprechung der Ergebnisse	88
 3.2 <u>Emulsionsversuche</u>	 90
3.21 Material und Methodik	90
3.22 Ergebnisse	91
3.23 Besprechung der Ergebnisse	91
 3.3 <u>Praktische Versuche</u>	 94
3.31 Brühwurstherstellung	94
3.311 Material und Methodik	94
3.312 Ergebnisse	95
3.313 Besprechung der Ergebnisse	96
3.32 Leberwurstherstellung	96
3.321 Material und Methodik	96
3.322 Ergebnisse	97
3.323 Besprechung der Ergebnisse	97

		Seite
4	DISKUSSION	98
5	ZUSAMMENFASSUNG	103
6	LITERATURVERZEICHNIS	105

1 EINLEITUNG

Monofettsäureester des Glycerins werden auf Grund ihres emulgierwirksamen Verhaltens bei der Herstellung von Backwaren, Schokolade, Speiseeis und anderen Lebensmitteln mit Erfolg als technologische Hilfsmittel eingesetzt,

Da bei der Herstellung von Brüh- und Leberwürsten Grenzflächenvorgänge für die Verteilung und Stabilisierung des Fettes von entscheidender Bedeutung sind, gelangten sie auch hier zur Anwendung.

Wegen einander widersprechender Ergebnisse wurde mir die Aufgabe gestellt, ihren Gebrauchswert für die Fleischverarbeitung zu beurteilen.

2 LITERATUR

2.1 Physik und Chemie der Grenzflächen

2.11 Begriff der Grenzfläche

In physikalisch-chemischer Hinsicht sind Grenzflächen dadurch ausgezeichnet, daß sie einen oder mehrere in sich jeweils gleichmäßig von Stoff erfüllte räumliche Bezirke scharf abgrenzen. Diesseits und jenseits sind entweder nur die physikalischen Eigenschaften - chemisch einheitliche Flüssigkeit gegen ihren eigenen Dampf - oder darüber hinaus auch die chemische Beschaffenheit - bei Aneinandergrenzen chemisch unterschiedlicher Stoffe - verschieden. Die Tiefe der Grenzfläche erstreckt sich über einen Bereich von der Größenordnung einer oder mehrerer Molekülschichten (301). Die Moleküle in der Grenzfläche schließen nicht nur den arteigenen Bereich nach außen ab, sondern bilden zugleich die Brücke zum anderen. Die Grenzflächenmoleküle nehmen besondere Ordnungszustände ein und beeinflussen den Ordnungszustand im angrenzenden Stoff, zumindest in dessen der gemeinsamen Grenze nahen Schichten. Diese besonderen Eigenschaften fallen jedoch nur für solche Systeme ins Gewicht, bei denen die Phasengrenzflächen verhältnismäßig beträchtliche Ausdehnung besitzen. Das ist besonders bei den kolloiden Zerteilungen der Fall (47).

2.12 Thermodynamische Grundlagen der Grenzflächenspannung

Der einfachste Fall der Grenzflächenspannung γ tritt an reinen Flüssigkeiten gegenüber ihrem Dampf auf. Sie wird hier schlechthin Oberflächenspannung σ genannt. Rein phänomenologisch kommt sie darin zum Ausdruck, daß jede reale Flüssigkeit im statischen Zustand kleine Schubspannungen aushält (68). Das Zustandekommen der Oberflächenspannung erklärt sich aus der Wirkung des in der Flüssigkeit herrschenden Binnendruckes (= Kohäsionsdruck). Der absolute Wert des Binnendruckes beträgt für Wasser z. B. rund $10\,000\text{ kp/cm}^2$ (20).

Die Beziehung $dE = TdS - PdV$ ⁺⁾ ist ein geeigneter Ausdruck für den kombinierten ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik (203). Durch partielle Differentiation bei konstanter Temperatur erhält man:

$$(\partial E / \partial V)_T = T(\partial S / \partial V)_T - P$$

da andererseits:

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$$

gilt:

$$(\partial E / \partial V)_T = T(\partial P / \partial T)_V - P$$

Weil diese Gleichung eine Beziehung zwischen P , T , V und der Energie E (innere Energie) liefert, ist sie oft die thermodynamische Zustandsgleichung genannt worden (68). Sie wird auch als zweite Maxwell'sche Relation bezeichnet und liefert wichtige Zusammenhänge. So ist im Falle eines idealen Gases der Binnendruck $P_i = (\partial E / \partial V)_T = 0$, weil intermolekulare Kräfte abwesend sind. Bei einem realen Gas wird der Ausdruck für P_i beträchtlich, im Falle einer Flüssigkeit viel größer als der äußere Druck P . Der Binnendruck resultiert aus der Wechselwirkung zwischen Anziehungs- und Abstoßungskräften der Flüssigkeitsmoleküle. Derartige Nahkräfte werden nach VAN DER WAALS benannt. Ihr wichtigstes Merkmal ist es Kräfte zu sein, die nicht auf Austauschwirkungen beruhen wie die Valenz- oder metallische Bindung, sondern auf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den permanenten oder induzierten Dipolen der Moleküle (47, 203). Die van der Waals'schen Kräfte stellen sich als ein über die molekularen Bereiche hinaus wirkendes Kraftfeld dar, das jede Molekel als eine Wirkungssphäre umgibt, innerhalb der benachbarte Moleküle aufeinander anziehend wirken. Im Innern einer Flüssigkeit erfährt eine Molekel keine einseitig gerichtete resultierende Anziehungskraft durch die Nachbarn. Ist ihr Abstand von der Oberfläche kleiner als der Radius der Wirkungssphäre der Molekularkräfte, so ist die resultierende ponderomotorische Kraft von Null verschieden und umso größer, je kleiner der Abstand zur Oberfläche. Die Molekel erfährt einen einseitig in das Körperinnere gerichteten, auf der Oberfläche senkrecht stehenden Zug (20).

Da eine Verkleinerung der Oberfläche stets damit verbunden ist, daß Moleküle aus ihr nach dem Innern treten, ist sie von Arbeits- bzw. Energiegewinn beglei-

+) S = Enthalpie	V = Volumen
E = U = Innere Energie	P = Druck
T = Temperatur	

tet. Alle in der Flüssigkeitsoberfläche liegenden Moleküle besitzen nämlich einen gewissen Vorrat an potentieller Energie. Sie heißt Oberflächenenergie (20). Da das stabile Gleichgewicht einem Minimum an potentieller Energie entspricht, hat die Oberfläche das Bestreben, einen möglichst kleinen Wert anzunehmen. Vergrößert sich die Oberfläche, so müssen umgekehrt Moleküle aus dem Innern in die Grenzschicht befördert werden. Hierbei wird Arbeit gegen den Binnendruck geleistet. Soll die Oberflächenvergrößerung isotherm verlaufen, d. h., dem System keine Energie entzogen werden, wird außer dem Arbeitsaufwand noch die Zufuhr einer latenten Oberflächenwärme erforderlich (47). Diese ist von der gleichen Größenordnung wie jener, so daß die spezifische gesamte Oberflächenenergie größer ist als die Oberflächenspannung. Als Maß für diese gilt diejenige mechanische Arbeit, die zur Bildung von 1 cm^2 Oberfläche einem bestimmten Medium gegenüber aufzuwenden ist. Sie ist identisch mit der spezifischen freien Oberflächenenergie im Sinne der Thermodynamik und bedeutet eine von den äußeren Bedingungen der Temperatur, des Druckes und der Zeit abhängige stoffspezifische "Materialkonstante" (301, 302). Ihre Dimension ist: $[6] = [M \cdot T^{-2}]$. Ihre Maßeinheiten sind im CGS-System: 1 dyn/cm , im MKS-System: 1 Newton/m . Erweitert werden diese Maßeinheiten durch die Beziehungen $1 \text{ dyn/cm} = 1 \text{ erg/cm}^2$ bzw. $1 \text{ Newton/m} = 1 \text{ Joule/m}^2$.

Das Bestehen einer Oberflächenspannung bringt es mit sich, daß jede Art von Zerkleinerung homogener flüssiger oder fester Körper Arbeitsaufwand erfordert. Die Zerreibarbeit ist gegeben durch $\zeta = 2\sigma$ (301).

2.13 Oberflächen- und Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten

Die Werte der Oberflächenspannung chemisch einheitlicher Flüssigkeiten liegen bei Zimmertemperatur in der Größenordnung von 100 erg/cm^2 . Sie sind am kleinsten bei den sogenannten permanenten Gasen, liegen bei organischen Flüssigkeiten um 30, bei geschmolzenen Salzen um 150 und bei Quecksilber um 500 erg/cm^2 (68, 301). Mit steigender Temperatur ist allgemein ein langsames und meist annähernd lineares Abfallen des Wertes der Oberflächenspannung verbunden.

Bei gekrümmter Oberfläche erfährt die an oberflächennahen Molekülen angreifende Zugkraft von Art und Größe der Krümmung abhängige Änderungen. Der für eine ebene Oberfläche geltende Zug wird, wenn die Oberfläche konkav ist, vermindert und im Falle einer konvexen Oberfläche verstärkt. Dieser Krüm-

mungs- oder Kapillardruck ist umso größer, je kleiner der Krümmungsradius ist (20). Er ist gleich dem Produkt aus der Oberflächenspannung und der mittleren Krümmung der Oberfläche (20).

Die Grenzfläche zweier miteinander in Berührung stehender Flüssigkeiten besitzt ebenfalls freie Oberflächenenergie. Die Grenzflächenspannung ist die zur Vergrößerung der Grenzfläche um die Flächeneinheit aufzuwendende Arbeit in erg/cm^2 . Auch die Grenzfläche zweier Flüssigkeiten zeigt das Bestreben sich zu verkleinern und eine minimale Größe anzunehmen. Alle an freien Flüssigkeitsoberflächen auftretenden Erscheinungen werden auch an der Grenze zweier Flüssigkeiten beobachtet (301). Der Wert der Grenzflächenspannung sinkt mit zunehmender Löslichkeit der Phasen ineinander bis auf Null bei Mischbarkeit (232). Die Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten ist stets kleiner als die Oberflächenspannung derjenigen von ihnen mit der größten Oberflächenspannung. Die Moleküle jeder der beiden Flüssigkeiten üben auf diejenigen der anderen, sobald sie an die Grenze kommen, Anziehungskräfte aus. Die Arbeit, die erforderlich ist, um Moleküle aus dem Innern in die Grenzfläche zu bringen, ist kleiner als die Oberflächenarbeit. Negative Grenzflächenspannungen äußern sich im Sinne einer spontanen Mischbarkeit (35, 184, 301).

Der Zerreiß- oder Kohäsionsarbeit $\mathcal{S}$ bei freien Oberflächen entspricht an der Grenzfläche die Haft- oder Adhäsionsarbeit als diejenige Arbeit, welche aufzuwenden ist, um zwei chemisch verschiedene, sich in einer gemeinsamen Grenze von 1 cm^2 Querschnitt berührende Stoffe voneinander mit glatten Oberflächen zu trennen (301).

2.14 Oberflächen- und Grenzflächenspannung fester Stoffe

Grundsätzlich haben auch Festkörper eine Oberflächenspannung. Sie ist für kristallin-feste Körper von gleicher Größenordnung wie für die Flüssigkeiten. Die Einzelwerte solcher Festkörper sind im Vergleich zu den zugehörigen Flüssigkeiten etwas größer und zwar gleich dem Größenverhältnis der Sublimations- und Verdampfungswärmen (301). Wie der Dampfdruck von Flüssigkeiten, so nimmt auch der Sublimationsdruck kristallin-fester Körper mit dem Zerteilungsgrad zu. Mit diesem wächst aber auch der Energieinhalt eines Festkörpers. Bestimmungen der Wärmetönung von verschieden stark zerkleinertem Material bei Kenntnis der Oberflächenänderung ermöglichen eine bequeme Ermittlung der gesamten Oberflächenenergie (301).

Quantitativen Bestimmungen der Grenzflächenspannung von Festkörpern gegen Flüssigkeiten stehen i. allg. erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Indirekt macht sich die Grenzflächenspannung hier ebenso bemerkbar wie die Oberflächenspannung. So sind z. B. kleine Kriställchen in Flüssigkeiten besser löslich als größere (263, 301).

2.15 Spreitung

2.151 Spreitung von Flüssigkeiten auf Flüssigkeiten

Die Voraussetzung zur Ausbreitung oder Spreitung ist immer dann gegeben, wenn dabei Arbeit gewonnen wird, d. h. dann, wenn die Differenz der Oberflächenspannung σ_1 der verschwindenden Oberfläche der Unterlage und der Summe $\sigma_2 + \gamma_{12}$ aus der Oberflächenspannung der spreitenden Flüssigkeit und der Grenzflächenspannung der neu entstehenden Grenzfläche positiv ist:

$p_{sp,12} = \sigma_1 - (\sigma_2 + \gamma_{12})$. p_{sp} ist ein Flächendruck von der Dimension Kraft je Länge; er wird auch als Spreitungsdruck bezeichnet und mißt den Überschuß der Adhäsion über die Kohäsion der Flüssigkeit von der kleineren Oberflächenspannung (301). Bei positivem Spreitungsdruck erfolgt Ausbreitung auf der Unterlage, bei negativem bleibt ein Tropfen als linsenförmiger Körper auf der Unterlage liegen. Auf Wasser spreiten die paraffinischen Kohlenwasserstoffe mit endständiger polarer Gruppe am stärksten. Der Spreitungsdruck nimmt innerhalb der homologen Reihen merklich ab. Das Spreiten einer Flüssigkeit auf einer anderen ist nicht umkehrbar (301). Die Voraussetzung des Vorganges ist immer, daß die untenliegende Flüssigkeit eine große Oberflächenspannung im Vergleich zur spreitenden hat. Die Ausbreitung der spreitenden Moleküle auf einer flüssigen Unterlage wird durch die Wärmebewegung der Moleküle dieser Unterlage besorgt.

2.152 Spreitung von Flüssigkeiten auf Festkörpern

Voraussetzung des Spreitens ist wiederum, daß dabei Arbeit gewonnen wird. Dies ist der Fall, wenn die oben als Spreitungsdruck bezeichnete Größe größer als Null ist. Spreitung findet auf Festkörpern ebenso oder wegen deren größerer Oberflächenspannung noch häufiger statt als auf Flüssigkeiten (302). Der als Unterlage dienende Stoff muß dabei eine große Oberflächenspannung im Vergleich zu derjenigen des spreitenden Stoffes haben. So können nicht nur Flüssigkeiten auf Festkörpern, sondern auch Festkörper auf Flüssigkeiten spreiten. Das geschieht manchmal in heftiger Form wie z. B. beim Camphertanz.

2.2 Emulsionen

2.21 Grundsätzliches

Emulsionen sind begrenzt stabile, tröpfchenförmige Dispersionen einer oder mehrerer Flüssigkeiten oder verflüssigter Substanzen in einem anderen flüssigen Medium (232).

Zweiphasen-Systeme können allgemein in 5 Klassen eingeteilt werden. In ihnen finden 8 verschiedene Dispersionssysteme Platz (8, 47). Ein kolloides System ist heterogen, eine vollkommene Lösung homogen. Echte kolloide Systeme zeigen Teilchengrößen von 1 μ bis 100 μ . Die Teilchen sind entweder monodispers oder polydispers. Obwohl die Emulsionen eine Kategorie des Kolloidsystems sind, sind nicht alle Emulsionen Kolloide, weil die dispergierten Teilchen meist größere Abmessungen als 100 μ haben. Für solche Systeme ist jedoch keine gesonderte Bezeichnung gebräuchlich.

Die dispergierte Phase wird auch als innere, die geschlossene als äußere bezeichnet. Besteht letztere aus Wasser oder einer wässrigen Lösung, so liegt eine Öl- in-Wasser-Emulsion (O/W), im umgekehrten Fall eine Wasser- in-Öl-Emulsion (W/O) vor. Unter dem Ausdruck Öl werden alle für Emulsionen in Frage stehenden hydrophoben, d. h. nicht oder nur wenig mit Wasser mischbaren Substanzen zusammengefaßt. Kolloide Systeme werden entweder durch Kondensation kleiner Teilchen oder Dispergierung größerer Teilchen erzeugt (8). So lassen sich mit Hilfe geeigneter Apparaturen hochdisperse Emulsionen herstellen. Je höher die Grenzflächenspannung, desto schwieriger ist die Emulgierung eines Systems. Mit Hilfe von Emulgatoren läßt sich dieser Vorgang durch eine Reduktion der Grenzflächenspannung wesentlich erleichtern. Da jedes System bestrebt ist, seine Oberfläche mit einem Minimum an Energie aufzubauen, reichern sich an der Grenzfläche Stoffe an, die die Tension herabsetzen. Substanzen mit ausgesprochen positiver Adsorption an die Ober- bzw. Grenzfläche werden als oberflächenaktiv bezeichnet (175). Sie sind stets polar gebaut (232).

Trägt man die Oberflächentension gegen die Konzentration der gelösten Stoffe auf, so sind nach McBAIN (zit. nach QUAEDEVLIET (232)) drei verschiedene Kurventypen möglich; 1. Die Oberflächenspannung sinkt kontinuierlich mit steigender Konzentration zunächst schnell, dann abflachend; 2. Die Tension steigt kontinuierlich; 3. Sie fällt zunächst, geht durch ein Minimum, steigt mit wachsender Konzentration an, ohne aber den Wert des Wassers wieder zu erreichen. Diese Erscheinung wird durch das Auftreten verschiedener Arten von Micellen, d. h. Zusammenballungen dissoziierter und nicht dissoziierter Moleküle erklärt.

Ein Grenzflächenfilm, in dem sich ein Emulgator angereichert hat, besteht aus mindestens 3 Molekülschichten: Wasser, Emulgator und Öl. Die Moleküle des Emulgators werden auf Grund ihrer Orientierungskräfte in ihrer Lage fixiert (232). Sie sind mit ihrem hydrophoben Ende in der lipophilen Phase gelöst, an ihrem hydrophilen Molekülanteil sind sie hydratisiert.

2.22 Emulgatoren

2.221 Einteilung und Allgemeines

Man teilt die Emulgatoren in drei Hauptgruppen ein:

1. grenzflächenaktive Emulgatoren
2. Festemulgatoren
3. Naturstoffe (232)

Die heute in Labor und Praxis verwendeten Emulgatoren sind überwiegend grenzflächenaktiver Natur. Die Bezeichnung oberflächenaktive Stoffe wurde früher wegen der auffallenden Schaumbildung und der leichten Bestimmbarkeit der Oberflächenspannung gewählt (123). Mit dem Hinweis auf die eigentliche Verwendung dieser Stoffe verteidigte man jedoch schon vor Jahren den Begriff der grenzflächenaktiven Stoffe. Dem Wesen ihrer Struktur entspricht auch die Bezeichnung "amphiphile" Stoffe. Diese sowie die Bezeichnungen "Syndet", "Detergens", "Surfactant" stießen aus den verschiedensten Gründen auf keine allgemeine Anerkennung. Der wichtigste Beitrag zur Vereinheitlichung der Nomenklatur auf diesem Gebiet ist der Vorschlag von GÖTTE (74), der alle "amphiphilen" Verbindungen als Tenside bezeichnet. Dieses Wort weist auf die Orientierungskräfte hin und ist wegen seiner Kürze zur Kombination mit den Vorsilben Kation- und Anion- geeignet.

Wie bedeutend die Verwendung von Tensiden für die chemische Technologie geworden ist, zeigen einige statistische Zahlen aus dem Jahre 1956 (177). Danach erreichte die Jahresproduktion in den USA mit 518 000 t etwa ein Viertel der Kunststoffproduktion. Den größten Anteil mit 51,5% hatten Wasch- und Reinigungsmittel. Die Emulgatoren für die Lebensmittelindustrie machten 2,5% aus.

2.221 1 Emulgatoren mit genau definiertem Aufbau

Sie werden oft unter dem nur eine Eigenschaft charakterisierenden Begriff der grenzflächenaktiven Emulgatoren zusammengefaßt (s. oben). Als organische Tenside sind sie zumeist linear gebaut. Ihr gemeinsames Bauprinzip zeigt zwei getrennte Bereiche mit lipophilem und hydrophilem Charakter (7, 30, 74, 197). Diese Zwitternatur ist ein grundlegendes Merkmal aller grenzflächenaktiven Stoffe. Der lipophile oder hydrophobe Teil ist gewöhnlich ein Kohlenwasserstoff mit schwachen Restvalenzen. Der hydrophile Teil wird durch verschiedene hydrations- und solvationsfähige Gruppen vertreten (30). Die wichtigsten hydrophoben Gruppen bzw. Verbindungen sind: Alkylketten mit 10-18 Kohlenstoffatomen, Polymerolefine, alkylierte aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole, Terpene und Naphtene (232). Der hydrophobe Molekülanteil ist immer elektroneutral.

Für die hydrophilen Gruppen bestehen zwei Möglichkeiten: Sie sind entweder ionogen oder nichtionogen. Damit ist das ganze Tensidmolekül entweder ein Elektrolyt oder ein Nichtelektrolyt (74). Diese elektrischen Ladungsverhältnisse liegen auch dem allgemein verbreiteten Einteilungsprinzip nach den physikalisch-chemischen Eigenschaften zugrunde (231). Die hydrophilen Endgruppen lassen sich weiter unterteilen:

Ionogene:

anionaktive	(COOH , SO_3H , OSO_3H)
kationaktive	(NH_2 , besonders NR_4^+)
Ampholyte oder bipolare	(NH_2^- und COOH NH_2^- und OSO_2OH oder SO_2OH NH_2^- und OPOH_3)

Nichtionogene:

Gehäufte Oxo- und (oder) Hydroxylgruppen.

Prinzipiell ist jedes Tensid unter geeigneten Bedingungen in der Lage, die Bildung von Emulsionen zu erleichtern oder sie zu stabilisieren (232).

Das Verhalten eines Tensids ist auf zahlreiche Eigenschaften zurückzuführen: Oberflächenaktivität, Kapillaraktivität, Netzfähigkeit, Löslichkeit, Thermostabilität, pH-Abhängigkeit (141, 151).

Ionogene Emulgatoren finden im allgemeinen in der Lebensmitteltechnologie keine Verwendung (7). Ausnahmen waren der Einsatz von fettsauren Salzen als viskositätsvermindernde Hilfsmittel bei der Herstellung von Konfektmassen (138). Ebenso enthalten die meist selbstemulgierenden, monostearathaltigen Backfette einen kleinen Prozentsatz von Alkaliseifen höherer Fettsäuren (103). Anion- und Kationtenside sind gegenüber Elektrolyten, gegen Temperatureinflüsse sowie Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration sehr empfindlich. Deshalb werden in zunehmendem Maße elektroneutrale Tenside für Emulgierzwecke bevorzugt. Außerdem ist es in dieser wie in keiner anderen Gruppe möglich, das Verhältnis zwischen hydrophilen und hydrophoben Bestandteilen dem jeweiligen Verwendungszweck anzupassen (267).

Synthetische nichtionogene Tenside sind 1930 in den Ludwigshafener Laboratorien der IG-Farben von C. SCHÖLLER und M. WITTEWITZ entwickelt worden (zit. nach STEVENS (267)). Für die Herstellung der "Nonionics" werden folgende Verbindungen eingesetzt: Als hydrophobe Komponenten verwendet man hochmolekulare Carbonsäuren, die ihnen entsprechenden Alkohole, Amine und Amide, hochmolekulare Mercaptane, Sulfonamide sowie alkylierte Phenole und Naphthole. Als hydrophile Bestandteile kommen bei Carbonsäuren Polyalkohole wie Glycerin, Polyglycerin, Sorbit oder polymere Alkylenoxyde, weiterhin oxalkylierte Mono- oder Polyalkohole zur Verwendung (232).

2.221 11 Estergruppe der nichtionogenen Emulgatoren

Die natürlichen Fette oder genauer die Fettsäuren wie Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ricinolsäure sind als Rohmaterial zur Herstellung von Tensiden besonders geeignet (268). Sie sind Quellen für den hydrophoben Teil. Die Carboxylgruppe selbst ermöglicht die notwendige Reaktion zur Anlagerung eines hydrophilen Teiles. Hydrophile Gruppen können aber auch an der Doppelbindung der Ölsäure oder an der Hydroxylgruppe der Ricinolsäure eingeführt werden (268).

Folgende Fettsäureester spielen als Emulgatoren eine Rolle: die des Äthylen-glykols, des Polyäthylenglykols, des Propylenglykols, des Glycerins, der Polyglycerine, des Pentaerythrits, des Sorbits, der Sorbitane und der Saccharose (232). Die Ester seifenbildender Carbonsäuren mit Polyalkoholen sind unter normalen Bedingungen gegen verdünnte Säuren und Alkalien beständig, hydrolysieren aber bei längerem Lagern oder Erhitzen. Je nach Art des Alkohols sind sie wasser- oder öllöslich. Zu den wichtigsten lipophilen Vertretern zählen die Mono- und Diester des Glykols, die Fettsäuremonoglyceride sowie die Polyfett-

säureester des Sorbitans und der Saccharose. Die Monofettsäureester der zuletzt genannten Polyalkohole sind hydrophiler Natur. Durch Variation von Art und Menge der Fettsäuren und Einführung weiterer hydrophiler Gruppen ergeben sich zahlreiche Abwandlungsmöglichkeiten. Da anhydridische Äthylenoxydgruppen die Wasserlöslichkeit begünstigen, wechselt je nach Kettenlänge der hydrophile Anteil einer solchen Verbindung. Partielle Fettsäureester des Glycerins und der Glykole bedürfen zuweilen zusätzlicher Emulgatoren, um stabile Emulsionssysteme bilden zu können. Partialester mit mehr als 3 OH-Gruppen sind jedoch als gute Lösungsvermittler anzusehen (129).

2.221 12 Äthergruppe der nichtionogenen Emulgatoren

Die Mehrzahl der technisch wichtigen Emulgatoren stammt aus der Reihe der Umsetzungsprodukte höherer Alkohole (Fettalkohole) und substituierter Phenole mit Alkylenoxyden. Lösliche Emulgatoren erhält man durch die Umsetzung des Ausgangsmaterials mit 6-8 Mol Äthylenoxyd und mehr. Die endständigen Hydroxylgruppen können darüber hinaus sulfatisiert, phosphatiert, mit Mono- oder Dicarbonsäuren verestert oder auch veräthert werden (7, 232).

2.221 13 Wichtige Handelsformen von Emulgatoren aus beiden Gruppen:

Myverol ^o	:	Glycerinmonofettsäureester (für W/O)
Span ^o	:	Sorbitanmonoalkylester (für W/O)
Tween ^o	:	Sorbitanmonoalkylpolyglykoläther (für O/W)
Sorbester ^o	:	Saccharosemono- bis trialkylester (für O/W bzw. W/O)

2.221 2 Natürliche, nicht genau definierte Emulgatoren

Sie sind nicht immer ausgesprochene Emulgatoren, sondern in vielen Fällen Emulgierhilfsmittel oder Emulsionsförderer. Oft bewirken sie auch nur eine Erhöhung der Viskosität und damit der Stabilität. Im Gegensatz zu den meisten "synthetischen" Emulgatoren sind sie in der Regel empfindlich gegen Änderungen der Temperatur und des pH-Wertes (232).

Zu der Gruppe der Esterphosphatide gehört das Lecithin. Das natürliche enthält eine völlig komplexe Mischung von Fettsäuren. Es besitzt einen zwitterionischen Aufbau. In Wasser bildet das natürliche Lecithin ein Sol, das im Gegensatz zu dem des Hydrolecithins (enthält nur gesättigte Fettsäuren) über längere Zeit stabil ist (48). Bei Anwesenheit von Salzen ist dies jedoch nicht der Fall. In polaren nichtwässrigen Lösungsmitteln wie Alkohol liegt das Lecithin als Monomeres vor, in Wasser dagegen existiert Lecithin in Form langer Micellen. Die Oberflächenspannung der Sole hängt vom pH-Wert ab. Das Maximum befindet sich beim isoelektrischen Punkt (pH 6,7), NaCl und CaCl_2 verlagern es zu niedrigeren pH-Werten. Je höher der Valenzwert zugefügter Ionen, umso stärker ist der koagulierende Effekt auf die Lecithinsole. Die Sole werden stabilisiert durch kleine Mengen Seifen oder das Lysolecithin, ein Hydrolyseprodukt mit nur einer angeesterten Fettsäure (48).

Phosphatid/Eiweiß- und Phosphatid/Kohlehydrat-Komplexe sind bessere Emulgatoren als Lecithin allein. Mit chromatographisch gereinigtem Lecithin hergestellte Emulsionen sind hitzelabil (304). Eilecithin z. B. ist ein Proteinkomplex, der einem sonst W/O-Emulgator O/W-Eigenschaften verleiht (28). Die emulgierende Kraft des Eigelbs beruht außerdem auf seinem Gehalt an Cholesterin.

Proteine sind gewöhnlich Stabilisatoren für Schäume und O/W-Emulsionen. Sie wirken jedoch weniger durch ihre Grenzflächenaktivität als durch ihre "Oberflächendenaturierung" (2). Die Adsorption von Proteinen ist insbesondere an Grenzflächen mit hoher Grenzflächenenergie irreversibel (2).

Bei vielen Emulsionen empfiehlt sich neben hochwirksamen Emulgatoren auch die Mitverwendung von Emulgierhilfsmitteln oder Schutzkolloiden. Deren Aufgabe besteht in der Stabilisierung des erzielten Dispersionsgrades. Wirksame Schutzkolloide sind z. B. Gelatine und Kaseinnatrium (232).

2.222 Emulgatoren und Lebensmittelrecht

Mit KRÖLLER (161) lassen sich die für Lebensmittel gebräuchlichsten Emulgatoren auf folgende Typen eingrenzen:

1. Mono- und Diglyceride höherer gesättigter und ungesättigter Fettsäuren als solche oder mit anderen organischen Säuren insbesondere Wein-, Zitronen-, Essig-, Milch- und Äpfelsäure verestert.

2. Durch Umesterung entstandene Glyceride des oxydierten Sojaöls.
3. Polyglycerinester.
4. Durch Addition von Maleinsäureanhydrid an die Glyceride konjugierter Fettsäuren entstandene Diels-Alder-Verbindungen.
5. Durch Veresterung freier Hydroxylgruppen von Oxyfettsäuren entstandene Produkte.
6. Höhere Fettalkohole sowie deren Ester.
7. Zuckerester.

Soll ein Emulgator in der Lebensmitteltechnologie eingesetzt werden, so muß er folgende lebensmittelrechtliche Voraussetzungen erfüllen:

1. Er darf im Sinne des § 3, Abs. 1 des LMG nicht gesundheitsschädlich sein.
2. Er darf kein verdorbenes oder verfälschtes Lebensmittel im Sinne des § 4 des LMG sein.
3. Er darf kein Fremdstoff im Sinne des § 4a, Abs. 2 des LMG sein, sofern er nicht ausdrücklich zugelassen ist.

Der Gebrauchswert eines Emulgators muß den Anforderungen genügen (295). Löst der unbedenkliche Hilfsstoff keinen verbessernden Effekt aus oder gibt gar zur Täuschung über den wahren Wert des Lebensmittels Anlaß, so ist er abzulehnen (275).

In der 5. Mitteilung der Kommission zur Prüfung der Lebensmittelkonservierung der DFG (Z. Lebensmittel-Untersuch. u. Forsch. 116, 229) sind u. a. Monoglyceride natürlicher unverzweigter Fettsäuren in der Liste der Emulgatoren und Stabilisatoren, die nach dem derzeitigen Wissensstand als Zusatzstoffe für Lebensmittel als vorläufig duldbar angesehen werden, aufgeführt.

2.23 Herstellung von Emulsionen

Die Formierung von Emulsionen stellt zwei Hauptprobleme:

1. Ein physikalisch-chemisches: Herstellung optimaler Bedingungen;
2. Ein apparatives: Herstellung der Emulsion (14).

Der verbleibende Überschuß an Grenzflächenspannung oder eine hohe, der Emulgierung im Wege stehende Viskosität der Phasen muß mechanisch überwunden werden (232).

2.231 Überlegungen zur Ermittlung günstiger Emulgatoren

Wegen der Kompliziertheit der Emulsionssysteme sind die Schwierigkeiten der theoretischen Voraussage so groß, daß eine eindeutige Charakterisierung der Emulgatoren auf rein rechnerischem Wege nicht erfolgen kann. Der Effekt eines Emulgators ist u. a. abhängig von Art und Relation seiner polaren zu den unpolaren Bausteinen, von seiner Löslichkeit in beiden Phasen, seinem Grenzflächenverhalten und der Emulsionsstabilität (232, 289). Unter den wichtigeren Emulsionstheorien steht die Bancroft-Regel zeitlich an erster Stelle (36). Sie sagt aus, daß die Phase, in der der Stabilisator löslich ist, die kontinuierliche ist.

Neuerdings werden die Emulgatoren nach der von GRIFFIN begründeten HLB-Methode numerisch klassifiziert (hydrophil-lipophil-balance). Der HLB-Wert ist ein Maß für die relative Affinität eines Tensids zur Öl- und Wasserphase (295). Je niedriger er ist, umso lipophiler ist der Emulgator und umgekehrt. Die HLB-Werte sind additiv. Das Verhalten von Emulgatormischungen kann somit vorausgesagt werden. Liegt eine Affinität des Emulgators zu beiden Phasen vor, so zeigt die Emulsion höchste Stabilität (295).

Hydrophil-Lipophil-Balance

HLB-Wert	Anwendungsmöglichkeiten
3 - 6	W/O-Emulgator
7 - 9	Netzmittel
8 - 18	O/W-Emulgator
13 - 15	Netzmittel
15 - 18	Löslichkeitsvermittler

Der Wasserwert nach BROWN und FINEMAN (zit. nach WACHS (289)) ist dem HLB-Wert proportional und wesentlich einfacher zu ermitteln als dieser.

Zur Bestimmung der HLB-Werte läßt sich neuerdings auch die Papierchromatographie heranziehen (289). Weil es sich um einen Verteilungsvorgang zwischen

einer stationären wässrigen und mobilen organischen Phase handelt, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen den R_f - und HLB-Werten.

Für bestimmte Emulgatortypen hat GRIFFIN (zit. nach KNIGHTLY (153)) eine Reihe empirischer Formeln angegeben. Erst DAVIES (36) hat die HLB-Werte kinetisch begründet. Er berechnet sie nach der Konstitutionsformel und der Gleichung:

$$\text{HLB} = (\text{hydrophiler Gruppenwert}) - n(\text{Gruppenwert der CH}_2\text{-Gruppe}) + 7$$

Die Koaleszenzkinetik von DAVIES (36) führt u. a. zu folgenden Ergebnissen:

1. Der Emulsionstyp hängt nur von den relativen Koaleszenzraten des O/W- und W/O-Systems ab. Maßgeblich für die Koaleszenzgeschwindigkeit ist die kinetische Energie und das elektrische Potential.
2. Der Logarithmus der relativen Koaleszenzgeschwindigkeit ist direkt proportional zu den HLB-Werten für verschiedene Emulgatoren.
3. Die Bancroft-Regel kann keine thermodynamische Basis haben. Jedoch besteht eine strenge Beziehung zwischen den relativen Koaleszenzraten und der bevorzugten Löslichkeit der verschiedenen Emulgatoren in einer der Phasen.
4. Die empirischen HLB-Werte haben eine fundamentale Bedeutung in Form von freien Energien.
5. Der Logarithmus des Verteilungsverhältnisses zwischen den Phasen ist dem HLB-Faktor proportional.

In vielen Fällen gibt die Verwendung von Mischungen ausgesprochen hydrophiler mit lipophilen Emulgatoren bessere Resultate als die eines einzigen Typs. Das Verhältnis der beiden Komponenten muß dabei exakt ausgewogen werden (232). Für die optimale Lösung eines Emulgierproblem es ist es notwendig, einen Emulgator oder ein Emulgatorgemisch mit richtigem HLB-Wert zu verwenden. Der HLB-Wert bestimmt aber nur die Art und nicht die Intensität des Verhaltens.

Die rechnerische Ermittlung des HLB-Wertes eines Emulgators erfaßt nicht alle Faktoren der Emulsionsbildung. Von großem Einfluß ist auch die Assoziations-tendenz der Emulgatormoleküle untereinander (295).

2.232 Zugabe der Emulgatoren

Man setzt den Emulgator grundsätzlich der Phase zu, in der er am besten löslich ist. Er muß in möglichst feiner Verteilung vorliegen.

2.233 Methoden zur Emulgierung

Die mechanische Emulgierung führt zu einer Aufteilung beider Phasen (232), bei der außer der Art der mechanischen Zerteilung das Phasenvolumenverhältnis, Viskosität und Dichte der Phasen und die Natur des verwendeten Emulgators neben anderen weniger bekannten Faktoren bestimmen, welche Phase sich als die innere herausbildet.

Nach ihrem Wirkungsprinzip teilt man die Dispergiergeräte in bestimmte Klassen ein (251). Sie beruhen:

1. auf Turbulenz (Rührer);
2. auf der Scherkraft;
3. auf der Stoßkraft;
4. auf dem Beschleunigungsprinzip, der Vibration und Kavitation.

Bei 2. untergliedert man zusätzlich in Scherkraft durch Druck (Kugel-, Walzenmühle) oder durch Geschwindigkeit (Kolloidmühle). Für gleichmäßige Dispersionen ist ein Konstanthalten der Scherwirkung wichtig. Unter den Dispergiervorgängen ist die Fest-Flüssig-Dispergierung auf dem Lebensmittelsektor am wichtigsten (251).

2.234 Stabilität von Emulsionen

Die meisten Emulsionen - ebenso wie die Schäume - sind auf Grund der enorm großen Grenz- bzw. Oberfläche im thermodynamischen Sinne metastabil (264). Eine Instabilität kann mit reversiblen oder irreversiblen Vorgängen verknüpft sein, Reversibel sind beispielsweise Erscheinungen wie Farbveränderungen und 'Aufrahmen'. Dabei wird der Zerteilungsgrad beibehalten oder ist leicht wieder herstellbar.

Der Ablauf der Koagulation einer Emulsion geht in zwei Schritten vor sich (284, 285):

1. Bildung mehr oder weniger reversibler Aggregate (= Flokkulation), was in konzentrierten Emulsionen zu einem deutlich wahrnehmbaren Viskositätsanstieg führt.
2. Koaleszenz von Tröpfchen, nachdem sie sich aggregiert haben. Dadurch erfolgt eine Abnahme der Zahl der Tröpfchen und schließlich ein Brechen der Emulsion.

Bei der Flokkulation werden die aggregierten Ölkügelchen noch durch eine energiereiche Schranke voneinander getrennt (285).

Für eine stabile Emulsion ist allgemein ein dünner Grenzflächenfilm erforderlich (218). Ein in der Grenzfläche befindlicher Emulgator ist eine Barriere gegen das Zusammenfließen von durch Brown'sche Bewegung oder Sedimentation in Berührung kommenden Tröpfchen. Eine maximale Emulsionsstabilität kann erst erhalten werden, wenn die Konzentration des Emulgators für einen vollständigen monomolekularen Film ausreicht. Sicherer geht man jedoch, wenn die Emulgatorkonzentration das zwei- bis vierfache der aus Öltröpfchengröße und Menge der diskontinuierlichen Phase errechneten Mindestmenge beträgt (17, 249).

Bei ionogenen (218) und nichtionogenen (295) Tensiden wächst die Emulsionsstabilität bis zur kritischen Micellkonzentration (CMC oder C_k). Mit höheren Konzentrationen nimmt die Stabilität wieder ab. Beim Vorliegen reiner Emulgatorpräparate läßt sich zur Bestimmung der CMC die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannungsmessung heranziehen. In der γ /Konz.-Kurve gibt sie sich als Knick zu erkennen (295).

Eine Löslichkeit des Emulgators in der diskontinuierlichen Phase ist der Emulsionsstabilität abträglich. Im selben Sinne wirkt die Zugabe einer in beiden Phasen löslichen Flüssigkeit. Dadurch wird das Tensid vermehrt in die disperse Phase gebracht (218).

Hitze ist ein Mittel zur Demulgierung. So sind nichtionogene Tenside bei Anwesenheit genügend vieler hydrophiler Gruppen wasserlöslich, weil über Wasserstoffbrückenbindungen eine Assoziation mit den Molekülen des Wassers stattfindet (17). Bis zu einer kritischen Temperatur nimmt die Assoziation ständig ab, das Wasser unlöslich werden äußert sich im Auftreten von Trübungen. Dieser Punkt liegt umso höher, je hydrophiler ein Emulgator ist. Im Falle von Hitzebelastungen einer

Emulsion versagt die HLB-Methode nach Griffin zur Bestimmung eines geeigneten Emulgators. Speziell für Infusions-Fettemulsionen hat SINGLETON (250) Beziehungen zwischen Gewichtsprozenten der hydrophilen und lipophilen Gruppen und der physikalischen Wärmestabilität von Emulsionen aufgestellt.

Hinsichtlich des Phasenvolumenverhältnisses ist die größte Stabilität bei einem Anteil der inneren Phase von 40-60% zu erwarten (187). Sinkt er unter 26% oder steigt er über 74%, so sind nur die mit Hilfe von Homogenisiermaschinen oder Kolloidmühlen hergestellten Emulsionen beständig. Nur auf diese Weise kann z. B. eine Majonaisse vom O/W-Typ mit einem Ölgehalt von 75% hergestellt werden. Die Ölphase bleibt in der beständigen äußeren Wasserphase, die nur rund 20% des Volumens ausmacht, dispergiert (251).

Ein wesentliches Moment für die Stabilität eines dispergierten Systems ist seine Viskosität. Nach SHERMAN (246) ist sie entscheidend bestimmt durch die Verhältnisse an der Grenzfläche O/W, die ihrerseits durch die Vorgänge zwischen dem Emulgator und den beiden Phasen gesteuert werden. Ist der Grenzflächenfilm starr und die innere Phase flüssig, benehmen sich derart umhüllte Kügelchen wie feste. Für sie gilt Einsteins Gleichung für Sphärokolloide (47, 246).

Stabile Emulsionen besitzen elektrische Ladungen (232). Für Nichtelektrolyte, die in Dispersionsmitteln mit geringer elektrolytischer Dissoziation verteilt sind, zeigte COEHN (zit. nach EGGERT (47)), daß die Brown'sche Bewegung Ursache einer Reibungselektrizität ist. Er stellte die Regel auf, daß derjenige Bestandteil mit der höheren Dielektrizitätskonstante positiv geladen ist. Zur Erklärung der Teilchenladung in komplizierten Emulsionssystemen, wie sie viele Lebensmittel darstellen, ist außerdem die Annahme berechtigt, daß an der Oberfläche der Partikel Ionen adsorbiert sind. Das elektrische Leitvermögen wird vom Emulsionstyp bestimmt, was auch zu dessen Identifizierung herangezogen werden kann.

Zur Messung der Stabilität eignet sich ein Verfahren, bei dem der Grad der Trennung der inneren von der äußeren Phase unter dem Einfluß einer konstanten Zentrifugalkraft in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wird (289). Andere Verfahren, wie wiederholte Untersuchungen der Teilchengröße und der Viskosität, sind zu zeitraubend.

2.3 Fette als Bestandteile von Emulsionen

2.31 Einteilung der Lipide

Nach KAUFMANN (143) wird der Sammelbegriff Lipide wie folgt unterteilt:

1. Einfache Lipide (Glyceride, Wachse, Farbwachse, Sterinester);
2. Phosphor und Stickstoff enthaltende Ester (Glycerinphosphatide, Acetalphosphatide, Sphingomyeline);
3. Zusammengesetzte Lipide (Saccharolipide, Lipoproteide);
4. Begleitstoffe der Lipide (Sterine, Lipovitamine, Lipochrome, Kohlenwasserstoffe, Pro- und Antioxydantien).

Oft werden auch die Glycerinester als eigentliche Fette (Neutralfette) den Lipoiden im weiteren Sinne gegenübergestellt. Demnach sind Fette Gemische ein- und mehrsauriger Glyceride der meist höheren Fettsäuren.

2.32 Bausteine der Glyceride

2.321 Glycerin

Glycerin oder Propantriol-(1, 2, 3) ist ein dreiwertiger Alkohol, der in jedem Verhältnis mit Wasser und Äthylalkohol mischbar, in Äther unlöslich und in Fett begrenzt löslich ist. Der Löslichkeit in Fett kommt bei der Glycerinolyse eine wichtige Bedeutung zu. Die Oberflächenspannung verschieden konzentrierter Glycerinlösungen liegt stets unter der von reinem Wasser. 99%iges Glycerin weist 58 bis 62 dyn/cm auf (207).

2.322 Fettsäuren

Die Zahl der heute bekannten natürlichen Fettsäuren beträgt etwa 50 (262). Durch chemische oder auch physikalische Eingriffe in die Fette können darüber hinaus größere Mengen veränderter Fettsäuren entstehen, die sich besonders in ihren physikalischen Eigenschaften von den natürlichen unterscheiden. Die Löslichkeit der Fettsäuren steht in enger Beziehung zu ihrem Schmelzpunkt. Sie ist außerdem in gewissem Grad von der Natur des Lösungsmittels abhängig. Im allgemeinen nimmt sie mit steigendem Molekulargewicht ab. Bei ungesättigten Fettsäuren steigt die Löslichkeit mit der Zahl der Doppelbindungen. Bei trans-

Säuren ist sie allgemein geringer als bei entsprechenden cis-Säuren (143, 293).

Fettsäurekristalle sind aus Bündeln paralleler, langgestreckter Moleküle aufgebaut, die ein Schichtengitter bilden und den blättchenförmigen Habitus der Fettsäurekristalle bedingen. Fettsäuren kristallisieren in mehreren polymorphen Modifikationen (125).

2.322 1 Gesättigte Fettsäuren

Die natürlich vorkommenden Fettsäuren sind fast ausschließlich geradkettig und geradzahlig. Im tierischen Organismus kommen außerdem ungefähr 1% verzweigt-kettige und ungeradzahlige Fettsäuren vor. Dabei sind Milch- und Depotfett von Rind und Schaf die hauptsächlichsten Fundorte (277).

2.322 2 Ungesättigte Fettsäuren

Sie enthalten bis zu 6 Doppelbindungen im Molekül und sind stärkere Säuren als die entsprechenden Glieder der gesättigten Reihe. Gleich diesen sind sie in der Regel geradzahlig, soweit sie nicht verzweigte Kettenstruktur besitzen. Sie liegen in den natürlichen Fetten zum größten Teil nur in der all-cis-Form vor. Trans-Isomere finden sich regelmäßig in den Depot- und Milchfetten der Wiederkäuer (277). Die in den natürlichen Nahrungsfetten vorkommenden ungesättigten Fettsäuren sind in der Regel Isolenfettsäuren. In Spuren finden sich jedoch auch Konjuensäuren, die, wie durch KAUFMANN (zit. nach TÄUFEL (277)) bekannt geworden ist, im Gegensatz zu früheren Auffassungen von Mensch und Tier gesundheitlich vertragen werden. Außerdem zeigen sie eine erhebliche Reaktionsfreudigkeit (262).

Alle ungesättigten Fettsäuren weisen eine starke Tendenz zur Oxydation, Polymerisation, Addition und Hydrierung auf. Sind an den Umsetzungen Proteine bzw. Saccharide beteiligt, so entstehen Komplexe wie Lipoproteide und Liposaccharide (274). Bei solchen Mehrstoff-Systemen ist generell zu erwarten, daß z. B. der hydrophobe Charakter der Fette zugunsten der Hydrophilität der Proteine und Kohlenhydrate, der lipophile Charakter der beiden letzteren Nährstoffgruppen aber zugunsten einer Lipophilie verändert wird.

2.33 Triglyceride

Ihre physikalischen Eigenschaften sind von den eingeeesterten Fettsäuren abhängig. Haben alle drei Fettsäureradikale gesättigten Charakter, so ist das Fett hochschmelzend. Enthält es 2 gesättigte und 1 ungesättigtes Radikal, weist es einen mittleren Schmelzpunkt von 30 bis 40° C auf; mit einem gesättigten und 2 ungesättigten Radikalen sind die Triglyceride niedrig schmelzende Substanzen mit einem mittleren Schmelzbereich von 15 bis 22° C. Mit 3 ungesättigten Fettsäureradikalen sind sie flüssig (293). Die Zahl der bei der Veresterung zu Triglyceriden bestehenden theoretischen Austauschmöglichkeiten der Fettsäuren läßt sich nach dem Gesetz der Wahrscheinlichkeit vorausbestimmen (11). Bei Anwesenheit einer Säure ist nur die Bildung eines einheitlichen Triglycerids möglich. Handelt es sich um 2 Fettsäuren, so besteht die Möglichkeit zur Bildung 4 verschiedener bzw. unter Berücksichtigung der Stellungsisomeren 6 verschiedener Glycerinester usw. Da zum Aufbau der Triglyceride eine größere Zahl von Fettsäuren zur Verfügung steht, ist die Zahl der verschiedenartigen Triglyceride sehr groß.

Seitdem man Triglyceride durch fraktionierte Kristallisation aus polaren Lösungsmitteln in 4 Gruppen aufzutrennen wußte (122), suchte man durch Analyse des Stoffwechselendproduktes Fett die Gesetzmäßigkeiten der Fettsäureverteilung bei Tier und Pflanze zu erforschen. Die 4 Gruppen gliedern sich auf in: trigesättigte (GSSS), digesättigte-monoungesättigte (GUSS), monoungesättigte-diungesättigte (GSUU) und triungesättigte (GUUU) Triglyceride. Hierin bedeuten U=ungesättigtes, S=gesättigtes Fettsäureradikal und G=Glycerin. Wesentliche Untersuchungen und Theorien zu diesem Thema stammen von HILDIT (122), KARTHA (zit. nach KAUFMANN, GRANDEL und GROTHUES (142)) und YOUNGS (305). Allgemein sind folgende 3 Gesetzmäßigkeiten als Idealfälle für die Fettsäureverteilung vorstellbar (142):

1. Gleichverteilung (even distribution);
2. Minimalverteilung (minimum distribution);
3. Statistische Verteilung (random distribution);

Dazu kommen noch verschiedene Abwandlungen dieser Theorie:

- 3a. Eingeschränkt statistische Verteilung (restricted random distribution (KARTHA));
- 3b. Statistische Verteilung mit intramolekularer Umlagerung zur typischen Form des 1, 2-Diglycerides (YOUNGS (305)).

Neuerdings ist man allerdings der Meinung, daß der Aufbau derartig komplexer Gemische wie der Fette kaum mathematisch formuliert werden kann. Bei der biologisch bedingten Verteilung von Fettsäuren in Glyceridgemischen spielen auch die stereoisomeren Verhältnisse eine Rolle. Sie ist weiterhin von individuellen, meist nicht bekannten Faktoren abhängig, so bei Pflanzen beispielsweise vom Milieu, in tierischen Organismus von Nahrung, Bewegung und Funktionstüchtigkeit bestimmter Organe (142).

In der Mehrzahl der untersuchten pflanzlichen und tierischen Fette haben die gesättigten Fettsäureradikale bevorzugt die 1, 3-Position inne (37, 305). Die ungesättigten dagegen die 2-Stellung. Das bedeutet, daß die GS₂U-Fraktion vorwiegend eine symmetrische, die GSU₂-Fraktion dagegen eine asymmetrische Bauweise aufweist. Schweineschmalz ist das einzige bisher bekannt gewordene tierische Fett, das von diesem Typ abweicht (37). Bei ihm herrschen in 2-Position die gesättigten Fettsäuren, in den Außenstellen dafür die ungesättigten Fettsäuren vor (305). Die erwähnten Theorien außer der von YOUNGS (305) können diese Stellungsisomerien nicht erklären.

2, 34 Triglyceridstruktur des Schweinedepotfettes

Schweinefett bildet in seiner chemischen Beschaffenheit und seinen physikalischen Eigenschaften einen Übergang von Geflügel- bzw. Pferdefett zum Talg (259). HILDITCH (122) und andere zeigten, daß das Körperhöhlenfett vom Schwein eine größere Menge gesättigter Fettsäuren enthält als das subcutane Depotfett. Dessen Fettsäurezusammensetzung beträgt nach REISER (235) bei fettarm ernährten Tieren 40,1% gesättigte Fettsäuren, 55,8% monounsättigte Fettsäuren, 3,9% diunsättigte Fettsäuren und 0,09% triunsättigte Fettsäuren. Die Glyceridzusammensetzung des Rückenspecks sieht nach REISER (235) folgendermaßen aus: GS₃ 2,2%, GS₂U 31,0%, GSU₂ 55,5% und SU₃ 11,3%. Noch weiter aufgegliedert zeigt sich folgendes Bild: 12% GOLO, 56% GOSO, 32% GOSS; hierin bedeuten O=Ölsäure, L=Linolsäure und S=gesättigte Säuren.

2, 35 Phosphoglyceridgehalt von Muskelgewebe

Die Menge der Phospholipide in frischem Muskelgewebe von Fleischtieren beträgt etwas mehr als 0,5% (165). Den größten Anteil in dieser Fraktion machen die Lecithine mit 54 bis 63% bzw. das Phosphatidyläthanolamin mit 28 bis 33% aus. Über ihre technologische Bedeutung bei der Fleischverarbeitung ist nichts bekannt.

2.36 Polymorphie der Triglyceridkristalle

Das Phänomen des Glyceridpolymorphismus ist schon lange in Gestalt mehrerer möglicher Schmelzpunkte ein und desselben Glycerides bekannt und beim Tristearin zuerst nachgewiesen worden (186).

Die Kenntnis der Kristallstrukturen ist von grundlegender Wichtigkeit für das Verständnis des Phasenverhaltens und zur Identifizierung natürlicher Fette (176).

Die Fettsäureketten stehen auf der Grundfläche der Elementarzelle (=Endgruppenebene) entweder senkrecht oder geneigt. Der Neigungswinkel ist neben der doppelten Kettenlänge bestimmend für die Länge der Elementarzelle und die grossen Gitterabstände im Röntgendiagramm. So stehen bei der α -Form die Acylgruppen nahezu senkrecht, die langen Gitterabstände haben hier die doppelte Kettenlänge. Von allen Modifikationen hat diese Struktur die geringste Dichte, ausserdem kristallisiert sie als erste beim Abkühlen der Schmelze aus. Oft ist sie nur kurze Zeit beständig (176, 186). Die β' -Form ist bei langkettigen Verbindungen am meisten verbreitet. Die Fettsäureketten in dieser Modifikation sind immer geneigt. Die β -Struktur gilt bei den gewöhnlichen langkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen als relativ ungewöhnlich, nicht jedoch bei Triglyceriden. Für diese ist sie normalerweise die thermodynamisch stabilste Form. Sie ist ebenfalls stets mit geneigten Ketten vergesellschaftet (186). Von den gesättigten Triglyceriden zeigen die meisten diese 3 Kristallformen. Wie LARSSON (176) aber zeigte, sind die β -Formen besonders bei den kurzkettigen Triglyceriden noch in β_1 und β_2 zu unterteilen.

Die 3 verschiedenen Schmelzpunkte von Tristearin, 54° , 64° , 73° C, sind mit den durch Röntgenbeugung differenzierbaren α -, β' - und β -Formen verbunden. Abkühlen unter den Schmelzpunkt der α -Form bewirkt α -Auskristallisation. Diese Modifikation ist bei Zimmertemperatur wochenlang haltbar. In der Nähe ihres Schmelzpunktes (54° C) wandelt sie sich schnell in die β' -Form um. Diese ist auch aus der Schmelze erhältlich, wenn man sie bis oberhalb des α -Schmelzpunktes abkühlt. Sie geht in der Nähe ihres Schmelzpunktes (64° C) ebenfalls rasch in die β -Form über. Die β -Modifikation selbst ist jedoch am schnellsten aus der Lösung zu bekommen (176).

Gesättigte Diglyceride kristallisieren in 3 Strukturen: in der α -Form und in zwei β -Formen. Die α -Form ist nur für Minuten beständig und wird als erste aus der abgekühlten Schmelze erhalten (176, 186).

Feste Fette, die in der β -Form vorliegen, zeigen eine weiche fließliche Konsistenz.

Die β' -Form verleiht dem Produkt dagegen eine steife Beschaffenheit. Durch richtiges Wählen der Abkühlbedingungen kann man damit demselben Produkt verschiedene physikalische Eigenschaften verleihen (236).

2.37 Emulgierbarkeit verschiedener Speisefette

Sie ist weitestgehend von deren Vorgeschichte abhängig (200). In natürlichen nicht raffinierten Fetten und Ölen wirken eine Reihe von Begleitstoffen wie Proteine, Lipoproteide und Liposaccharide als Emulgatoren. Viele frisch gepresste Pflanzenöle stellen überraschenderweise typische O/W-Emulsionen dar, wobei für die Stabilisierung der Grenzfläche eiweißhaltige Membranen verantwortlich sind (204). Rohes, kalt gepresstes Baumwollsaatöl z. B. hat bei 25° C eine Oberflächenspannung von 1,6 dyn/cm, raffiniertes Baumwollsaatöl dagegen 14,9 dyn/cm. Für Erdnußöl sind die entsprechenden Werte 19,9 bzw. 22,9 dyn/cm (249).

2.4 Monoglyceride

2.41 Vorkommen

Mono- und besonders Diglyceride kommen in Konzentrationen von 0,1 bis 0,6% in natürlichen Ölen und Fetten vor (133, 168, 262, 293). Sie entstehen darin durch partielle Hydrolyse infolge Einwirkung von Enzymen in Frucht oder Saat. Geringe Mengen an Monoglyceriden können so bei der Raffination von Ölen und Fetten zu einer unerwünschten Emulsionsbildung führen (292). Relativ große Mengen sind auch im Pankreasgewebe gefunden worden (190). In Milch und Milchprodukten liegt ihrer Bildung eine Hydrolyse des Milchfettes durch die Milchlipase zugrunde, deren Wirkungsweise der Pankreaslipase gleicht (231). So enthält frische Rohmilch noch keine Monoglyceride (134), homogenisierte Milch jedoch mehr als pasteurisierte Vollmilch, Sahne und Butter. Blauschimmelkäse zeigt unter den Milchprodukten den höchsten Monoglyceridgehalt (133). Dampfschmalz enthält natürlicherweise eine beträchtliche Menge von gemischten gesättigten und ungesättigten Monoglyceriden (0,41 bis 0,68%) (168). Bei dem gesättigten Monoglyceridtyp handelt es sich in erster Linie um Monopalmitin; die Glyceride in der ungesättigten Reihe sind Monoolein und Monolinolein. Mit Schmalz gebackenes Brot läßt nach dem Backen einen höheren Monoglyceridgehalt erkennen als vorher (168). KUHRT und Mitarb. (169) waren die ersten, die das Vorkommen von Monoglyceriden natürlicher Fettsäuren im Duodenalinhalt des Menschen direkt mittels Perjodsäureoxydation, IR-Spektroskopie und Gegenstrom-Extraktion bewiesen haben.

2.42 Darstellung

2.421 Herstellung reiner Monoglyceride

Zur Herstellung von Mono- und Diglyceriden gibt es eine Vielzahl von Methoden. Nur wenige haben präparative und industrielle Bedeutung erlangt. Da die Herstellung reiner Monoglyceride aus Fettsäuren und Glycerin mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, verwenden übersichtliche präparative Darstellungsmethoden an Stelle des Glycerins Derivate, bei denen die Veresterung nur an einem Kohlenstoffatom erfolgen kann. Dieser Effekt wird erreicht, indem entweder zwei Hydroxylgruppen maskiert werden oder durch Halogenierung eine bevorzugte Umsetzung z. B. mit Seifen erzielt wird (117).

Die Herstellung reiner symmetrischer Monoglyceride wird durch eine intramolekulare Acylwanderung kompliziert. Um diese zu vermeiden, wird eine katalytische Reduktion von 2-Acyl-1,3-benzylidenglycerin mit Wasserstoff unter Druck vorgenommen (188). Diese katalytische Hydrogenolyse der 1,3-blockierenden Gruppe ist jedoch nur zur Darstellung gesättigter Monoglyceride möglich, weil dabei Doppelbindungen ungesättigter Acyle mithydriert werden. MARTIN (188) dagegen fand, daß sich Borsäure in idealer Weise zur Entfernung der Benzylidengruppe aus dem 1,3-Benzyliden-2-Acylglycerin eignet, wobei sie sich zunächst selbst in 1,3-Stellung des Glycerins anlagert. Von da ist sie dann durch Hydrolyse leicht zu entfernen. Derart hergestellte symmetrische gesättigte und ungesättigte Monoglyceride sind von hohem Reinheitsgrad.

Für Laboratoriumszwecke hat heute noch das Acetonglycerinverfahren von E. FISCHER (61, 62) auf Grund des spezifischen Reaktionsverlaufs, des Fehlens von Nebenreaktionen und der guten Ausbeute Bedeutung. Es dient zur Darstellung unsymmetrischer Monoglyceride. In einem durch Chinolin vermittelten homogenen System wird zuerst die Acyl-Aceton-Glycerinverbindung synthetisiert. Nach Abspalten des Acetons durch konzentrierte wässrige HCl in ätherischer Lösung resultiert die 1-Monoglyceridverbindung. Auf diese Weise hat FISCHER die Glycerinmonoester der höheren geradzahligen gesättigten Fettsäuren in hoher Reinheit und in Ausbeuten von 75 bis 89% der Theorie hergestellt. Dieser Weg ist auch für Glycerinester anorganischer Säuren gangbar.

Zur laboratoriumsmäßigen Herstellung reiner Monoglyceride eignet sich auch ein neu entwickeltes Verfahren von KAUFMANN, BALTES und ALBERTI (147). Als Ausgangsmaterial dient der heute leicht zugängliche Allylalkohol und geeignete ungesättigte Fettsäuren. Die nach der Veresterung hydroxylierten Doppelbindungen geben zur Entstehung von Monoglyceriden der Hydroxyfettsäuren

Anlaß. Je nach dem Grad der Ungesättigtheit der Fettsäuren besteht die Möglichkeit, die hydrophilen Eigenschaften und damit die Oberflächenaktivität bzw. das Emulgiervermögen in gewünschter Weise zu variieren.

2.422 Herstellung gemischter Partialester

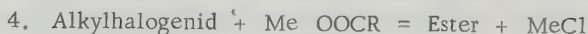
Zur Herstellung von Gemischen der Partialester mit verschiedenem Monoglyceridgehalt sind viele Versuche angestellt worden. Hierbei handelt es sich im wesentlichen entweder um die Veresterung von Fettsäuren mit Glycerin oder die Glycerinolyse geeigneter Fette (65, 142, 199).

2.422 1 Veresterung

Die Ausbeute an Monoglyceriden bei der Umsetzung eines Fettsäuregemisches aus 2 Komponenten mit Glycerin ist von der Natur der verwendeten Fettsäuren abhängig (147). Nach FEUGE (52) hat die unkatalysierte Reaktion bimolekularen Charakter, die katalysierte dagegen ist komplex. Die Veresterung zweier Partner geht unter der Bildung von Wasser vor sich. Bei allen zur Herstellung von Monoglyceriden verwendeten Reaktionen befindet sich Glycerin im Überschuß (237). Die Zusammensetzung des Endprodukts ist abhängig von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit, der Menge und Natur des Katalysators und vom Verhältnis der Fettsäuren und des Glycerins im Reaktionsgemisch (53).

Die Löslichkeit des Glycerins in den Partialestern wächst mit der Temperatur und nimmt mit zunehmender Kettenlänge der Fettsäuren ab. Bei diesen Reaktionen sind Alkaliseifen gute Lösungsvermittler. Sie bilden sich aus den Fettsäuren und den als Katalysatoren zugesetzten Alkalikarbonaten oder -hydroxyden. Nach SAVARY (237) beschleunigen sie nicht nur die Einstellung des Gleichgewichts, sondern bewirken auch dessen Verschiebung dank der gegenseitigen Löslichkeitssteigerung. FEUGE (52) benennt ZnCl_2 und SnCl_2 als gute Katalysatoren. Sie sollen ebenfalls über Metallseifen wirken. Bei Veresterung im homogenen System erhält man höhere Ausbeuten (s. Glycerinolyse). Zusammenfassend sind folgende Reaktionen bei der direkten Veresterungsmethode möglich:





Technische Bedeutung hat nur die erste Reaktion (65).

2.422 2 Glycerinolyse

Die Glycerinolyse als Alternativmethode zur Darstellung von Monoglyceriden ist ein Spezialfall der Alkoholyse (65). Bei dieser wird die alkoholische Komponente des Esters durch einen anderen Alkohol ersetzt. Im Falle des dreiwertigen Alkohols Glycerin wird die Reaktion nach diesem benannt (142). Die Alkoholyse fällt mit zwei weiteren Reaktionstypen, der Acidolyse und der Umesterung im engeren Sinne unter den Begriff der Umesterung im weiteren Sinne. Die Umesterung i. e. S. (von Fetten) ist ihrem Wesen nach eine intra- und intermolekulare Reaktion trifunktioneller Stoffe (9, 10, 44, 112, 148). TSUCHYA (283) berichtete bereits 1933 über die partielle katalytische Glycerinolyse von nativen und gehärteten Pflanzenölen sowie von tierischen Fetten zur Herstellung von Monoglyceriden (283).

2.422 21 Glycerinolyse in heterogener Phase

Die Glycerinolyse dient heute zur Erzeugung hochprozentiger Monoglyceridpräparate. Die zur Verwendung kommenden meist basischen Katalysatoren (11, 67, 142, 278) haben neben der rein chemischen Wirkung auch hier die Aufgabe, eine feine Verteilung des Glycerins im Fett zu fördern und so die Berührungsfläche zwischen Glycerin und Fett zu vergrößern.

Die Fettsäurezusammensetzung des Ausgangsöles beeinflusst den Ertrag an Monoglyceriden nicht (32), jedoch die Löslichkeit des Glycerins in der Fettphase, wo sich nach FEUGE und BAILEY (53) die Reaktion abspielt. Zwischen dem Logarithmus der Temperatur und der Löslichkeit des Glycerins besteht eine lineare Beziehung. Bei 175° C z. B. sind 17% Glycerin in der Fettphase löslich mit einer maximalen Ausbeute von 40% Monoglyceriden, bei 200° C betragen die Werte 22,5% bzw. 50%, bei 300° C 53% bzw. 72,5% (11). Allerdings neigen Fette und ihre Partialester bei Temperaturen über 220° C zur Polymerisation und Oxydation, und das Endprodukt ist dann gesundheitlich nicht mehr unbedenklich (11).

Reagiert eine geringe Menge Glycerin mit Fett, ist die Monoglyceridmenge in der Gleichgewichtsreaktion kleiner als die Diglyceridmenge. Mit zunehmender Glyce-

1. Menge verschwindet dieser Unterschied immer mehr, ab 25% Glycerin ist dann die Monoglyceridausbeute höher als die der Diglyceride. Bei der Reaktionstemperatur von 180°C nimmt der Triglyceridgehalt bis zur vierten Stunde konstant ab. Schließlich verläuft die Triglyceridkurve asymptotisch (32).

2.422 22 Glycerinolyse in homogener Phase

Die Nachteile der Oxydation und Polymerisation bei höheren Temperaturen versucht man dadurch zu umgehen, daß man die Reaktion in Lösungsmitteln mit Siedegrenzen zwischen 50 und 180°C ablaufen läßt. Solche sind vor allem tertiäre aromatische Stickstoffbasen wie Pyridin, Picolin, Lutidin und Chinolin. Unter gleichzeitiger Schutzgasung des Reaktionsmilieus läßt sich die Ausbeute an Monoglycerid wesentlich verbessern, da sich die Reaktion in homogener Phase abspielt (67, 142). Diese Methode hat in erster Linie für Laborzwecke Bedeutung. Der Preis und die teils toxischen Eigenschaften dieser Lösungsmittel sowie der Umstand, daß ihre restlose Entfernung aus den Reaktionsprodukten auf Schwierigkeiten stößt, verbieten ein solches Verfahren, wenn die Monoglyceride in der Lebensmittelindustrie Verwendung finden sollen. In neuester Zeit berichteten TÄUFEL, FRANZKE und SCHLICKER (278) sowie FRANZKE und KRETZSCHMANN (67) über die katalytische Glycerinolyse natürlicher Fette in Pyridin. Die Ausbeuten an Monoglycerid bei Anwesenheit eines Lösungsmittels sind selbst bei kurzer Reaktionsdauer von $1/4 - 1/2$ Stunde bei vergleichsweise niedriger Temperatur (110 bis 120°C) relativ hoch. FRANZKE und KRETZSCHMANN erzielten Ausbeuten mit über 90% Monoglyceriden.

2.423 Monoglyceridanreicherung in Gemischen von Partialestern

Sollen bei der nichtlösungsmittelbegünstigten Glycerinolyse Monoglyceride größerer Reinheit hergestellt werden, so müssen die als Nebenprodukte entstehenden Di- und Triglyceride abgetrennt werden. Ihre Eliminierung verdoppelt oder verdreifacht die Oberflächenaktivität eines Präparates (54).

2.423 1 Alkoholextraktion

Nach GRÜN (zit. nach KAUFMANN und Mit. (147)) lassen sich Mono-, Di- und Triglyceride durch Extraktion mittels Alkohol verschiedener Konzentration trennen.

2.423 2 Flüssig-Flüssig-Extraktion

MONICK und TREYBAL (202) schufen durch theoretische Studien an ternären und quaternären Lösungsmittel-/Glycerid-Systemen die Voraussetzungen für eine großtechnische Anwendung der Monoglyceridkonzentrierung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit 40%igem wässrigem Äthanol in verschieden gestaffelten Temperaturbereichen.

2.423 3 Fraktionierte Kristallisation

Die Auftrennung eines Glyceridgemisches durch fraktionierte Kristallisation aus wässrigen Äthanollösungen wird als präparatives und gleichzeitig analytisches Werkzeug (s. dort) benützt. Quantitative Angaben hierzu erfolgten erstmals durch FEUGE (54). Mit einer 65%igen Äthanollösung erreichte er für die Monoglyceride einen Reinheitsgrad von 92%.

2.423 4 Molekulardestillation

Eine weitere auch großtechnisch anwendbare Möglichkeit der Fraktionierung des Reaktionsgemisches bietet die Molekulardestillation (166, 167, 258, 286, 287). Bei hochsiedenden oder zersetzlichen Substanzen kann man die Destillationstemperatur herabsetzen, indem man den Druck erniedrigt. Dieses Prinzip wird bei der Molekulardestillation zum Extrem geführt (60). Aus einem Monoglyceridgemisch mit etwa 40% Monoestern lassen sich auf diesem Wege geruch-, geschmack- und fast farblose Konzentrate an Monoestern (bis 95%ig) mit einem sehr geringen Gehalt an freien Fettsäuren, freiem Glycerin und Asche herstellen. Die vertretbare Höchsttemperatur beträgt aus den bereits erwähnten Gründen ca 180° C (166, 258, 287). Die Trennwirkung ist allgemein umso günstiger, je größer der Unterschied im Molekulargewicht der zu fraktionierenden Stoffe ist (286).

2.43 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Monoglyceride

2.431 Isomerie

Monoglyceride können als unsymmetrische bzw. 1-Glyceride oder als symmetrische bzw. 2-Glyceride auftreten. Die gegenseitige Umlagerung durch Acylwanderung ist von mehreren Forschern, so vor allem durch E. FISCHER (63) und später u. a. von BUCHNEA (29) beschrieben bzw. erklärt worden. Für beide

Isomere sind auch Unterschiede in der Verbrennungswärme und spezifischen Wärme festgestellt und beschrieben worden (147). Die 1-Konfiguration erscheint demnach als die stabilere. Nach BUCHNEA (29) stellt die Acylwanderung bei den einfach bzw. zweifach veresterten Glyceriden eine zweistufige Reaktion dar. Neu an seinen Ergebnissen ist, daß ein Säureaustausch zwischen zwei durch eine Ätherbrücke verbundene Moleküle stattfindet.

2.432 Isomerisierung

Die Kenntnis des Gesamtmonoglyceridgehaltes, der sich aus dem 1- und 2-Formenanteil zusammensetzt, ist für die Beurteilung der emulgierwirksamen Konzentration eines Präparates und analytisch für Fälle, in denen lebensmittelrechtlich ein Höchstgehalt festgesetzt ist, von Bedeutung. Seit BROKAW (26) ist bekannt, daß sich in einigen Lebensmitteln, z. B. in Backwaren, beide Isomere gleichwertig verhalten. Da mit den üblichen titrimetrischen Bestimmungsmethoden (s. Analytik) nur der 1-Monoglyceridgehalt eines Mixtures ermittelt werden kann, wurde nach Bedingungen gesucht, unter denen 2-Formen in die analysengerechten 1-Isomeren weitestmöglich umgewandelt werden. So fördern saures und alkalisches Milieu ebenso wie Schmelzen die Isomerisierung von 2- zu 1-Monoglyceriden. Nach BISWAS (21) tritt jedoch nur bei Temperaturen über 180°C eine merkliche Isomerisierung zu 1-Monoglyceriden ein.

Da die Gleichgewichtskonstante aus dem Isomeren-Konzentrationsverhältnis bei der Temperatur der Veresterungs- oder Glycerinolyse-reaktion von der bei Zimmertemperatur verschieden ist, stehen nach BRANDTNER und BIRKMEIER (25) in derart hergestellten Monoglyceriden nach Abkühlen auf Zimmertemperatur die Isomeren nicht im Gleichgewicht. Deshalb erfolgt eine Isomerisierung aus der 2- in die 1-Form, die vor allem durch die unvermeidliche Anwesenheit geringer Mengen basischer Katalysatoren gefördert wird. BROKAW (26) beschrieb eine derartige spontane Isomerisierung in frisch destillierten Monoglyceriden aus hydriertem Schweineschmalz. So stieg in ihnen der 1-Estergehalt innerhalb von 24 Stunden von weniger als 86% bis auf ca. 94%. Unter denselben Bedingungen erfolgt auch ein jedoch nur langfristig bemerkbarer intermolekularer Acylaustausch (25).

Die Kristallstruktur eines Partialglycerids kann die Isomerisierungsrate nach beiden Seiten aufheben (25). Jede Behandlung, die auf eine Zerstörung der Kristallstruktur hinausläuft, reduziert den 1-Monoglyceridgehalt zugunsten der 2-Monoglyceride.

MARTIN (189) fand, daß bei in Chloroform gelösten Monoglyceriden mit einer 56%igen wässrigen Perchlorsäurelösung die rasche und reproduzierbare Einstellung eines bestimmten Isomerisierungsgleichgewichts ohne die Nachteile einer Hydrolyse und nachfolgenden statistischen Wiederveresterung wie bei den oben genannten Bedingungen katalysiert wird. Dabei stehen 90 bis 92% 1-Monoglyceride und 10 bis 8% 2-Monoglyceride im Gleichgewicht. Nach HARTMANN (107) enthalten Handelsprodukte von Monoglyceriden auch nach langjähriger Lagerung noch 2-Isomere in Höhe von 5 bis 9%. Abweichungen nach oben sind bei allen ungesättigten Monoglyceriden charakteristisch, was nach HARTMANN (107) jedoch davon herrührt, daß die ungesättigten Monoglyceride durch Perchlorsäure zu Triglyceriden und Glycerin disproportioniert werden. BECKER und KRULL (13) vertreten allerdings die Meinung, daß in älteren, monatelang abgelagerten Handelsprodukten das Gleichgewicht zwischen 1- und 2-Monoglyceriden vollkommen auf seiten der 1-Form liegt.

2.433 Kristallverhalten

Große Unterschiede zeigen die beiden Isomeren auch in ihrem Kristallisationsverhalten (176, 186). So haben 2-Monoglyceride nur einen Schmelzpunkt, da sie nur in einer Kristallform, nämlich der β -Form, vorkommen. In dieser sind alle Ketten parallel und um 44° gegen die Endgruppenebenen geneigt. Die Schmelzpunkte der 2-Formen liegen um ca 10° C niedriger als die der entsprechenden 1-Formen. Auch ist die Kettenneigung geringer (186).

1-Monoglyceride werden normalerweise in 4 Kristallformen erhalten. Jede ist physikalisch wiederum durch einen anderen Schmelzpunkt charakterisiert. Die α -Form schmilzt am niedrigsten, die β -Form am höchsten. Die 4 Modifikationen sind:

α -, sub α -, β' -, β -Form

Nach den von LARSSON (176) ermittelten Röntgenstrahlungsbeugungsmustern kristallisiert unter bestimmten Bedingungen aus Lösungsmitteln noch eine fünfte Form, die der bekannten stabilen β -Form sehr ähnlich ist und nun β_2 genannt wird. Der einzige Unterschied zwischen der β - oder β_1 und β_2 -Form besteht in einem Alternieren der Kettenneigung.

CHAPMAN (31) hat IR-Untersuchungen an kristallisierten Monoglyceriden zur Charakterisierung der verschiedenen Modifikationen vorgenommen. Mit deren Spektren lassen sich die Modifikationen unbekannter Monoglyceridmuster nach

Art des "Fingerabdruckverfahrens" charakterisieren (31, 168) (vgl. auch IR-Spektroskopie).

2.434 Verhalten gegenüber Wasser

Monoglyceride sind als Fette in Wasser unlöslich. Manche Monoglyceridzubereitungen sind darin jedoch dispergierbar, müssen aber, um diese Eigenschaften zu erlangen, dazu durch Versprühen der Schmelze in den pulverig-festen Zustand gebracht werden. Die in Wasser dispergierbare Form vermag darüber hinaus beim Schütteln Schaum zu erzeugen (170). Diese Eigenschaften gehen solchen Präparaten bereits nach kurzer Lagerung verloren. IR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß der erwünschten Form die α -Kristallmodifikation zugrunde liegt. Der Verlust der Dispergierbarkeit ist mit einem Wechsel in die β -Kristallform verbunden. KUHRT u. Mit. (170) entdeckten jüngst, daß die α -Form von Monostearat bei gleichzeitiger Anwesenheit einer äquimolekularen Menge von Propylenglykolmonostearat in der Schmelze nach Abkühlen über ein Jahr stabil blieb. Die sich aus der Schmelze abscheidenden "Conjoined-Crystals" sind echte Mischkristalle. Diese stabilisierte Form eignet sich fest oder wässrig dispergiert gut zur Bereitung niederkalorischer Fruchtschäume und zur Herstellung feinkörniger, volumen- und texturmäßig verbesserter Biskuitkuchen (170).

Werden destillierte Monoglyceride (C_{14} und höher) geschmolzen und mit Wasser derselben Temperatur versetzt, entsteht ein festes Gel mit einem möglichen Wassergehalt von 15 bis 25%, das sich als optisch klarer Festkörper darstellt (27). Es ist in Wasser nicht dispergierbar und schwer öllöslich. Wird es unter den Schmelzpunkt des inkorporierten Monoglycerids abgekühlt, beginnen sich Kristalle zu bilden, und das Gel wird zu einer cremigen Paste. Die untere temperaturbezogene Stabilitätsgrenze ist ungefähr der Schmelzpunkt der höchstschmelzenden Modifikation. 1-Monostearin ist z. B. als Gel bei 80°C noch stabil, 1-Monoolein aber noch über 20°C . Die obere Stabilitätsgrenze liegt nahe bei 100°C ; darüber dissoziieren nach allgemeiner Anschauung die durch H-Brücken gebundenen Wassermoleküle. Gemischte Monoglyceride, wie solche von natürlichen Fetten und Ölen, ergeben Mischungen von Gel und Paste.

Messungen der Leitfähigkeit an einem Gel bestärken die Annahme von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen des Monoglycerids und Wassermolekülen (27). Sie ist ähnlich der von destilliertem Wasser und wesentlich höher als die einer typischen W/O-Emulsion.

Liegen weitere polare Gruppen in Form von Doppelbindungen vor, so wird dadurch die Hydratation noch gesteigert (288, 289). Auf Grund der sterischen Konstitution ist jedoch das Hydratationsvermögen der stereoisomeren Formen verschieden (288). Monoglyceride zeigen eine wesentlich größere Wasserbindungsfähigkeit als Diglyceride (278). TÄUFEL, FRANZKE und SCHLICKE (278) haben sie für die Glyceride verschiedener glycerinolysierter Öle gemessen. Die Diglyceride des Sojaöls z. B. vermögen 3 ml Wasser/g, die Monoglyceride 8 ml/g zu binden. Durch Di- und Triglyceride kann die Gelbildung der Monoglyceride verhindert werden, wobei Triglyceride in dieser Hinsicht doppelt so wirksam sind wie Diglyceride (27). Stattdessen wird eine W/O-Emulsion erzielt.

Monoglyceride vermitteln die Lösung von Wasser und wässrigen Lösungen in Öl, das Wasser macht andererseits die Monoglyceride hydrophiler (27). Auf diese Weise kann man über Monoglyceride viele wasserlösliche Substanzen in Öl stabil unterbringen.

Viele Monoglyceridhandelsprodukte haben auf Grund eines hohen Alkaliseifengehaltes (bis zu 6%) selbstemulgierenden Charakter (103). BROKAW und LYMAN (27) nennen solche Präparate koemulgierende Mischungen. Aus ihnen lassen sich durch Hinzufügen der zehnfachen Menge Wasser Emulsionen bereiten, wenn man die Dispergierung bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des verwendeten Monoglycerids und zur Erzielung eines hohen Homogenitätsgrades bei Bedingungen wie im "Waring Blendor" vornimmt (27, 103). Wirksame Koemulgatoren sind streng hydrophile Typen, die gewöhnlich auch wasserlöslich sind. Es kann sich um anionische, kationische oder nichtionogene Tenside handeln. Auch Proteinhydrolysate wirken in diesem Sinne.

2.435 Löslichkeit in Öl

Monoglyceride sind schwer und nur durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Öl zu lösen. Ölzubereitungen mit 10 bis 20% Monoglyceriden besitzen z. B. als plastische "Brottaufstriche" einen Klarschmelzpunkt bei 70° C -bei Anwesenheit von Monostearin- bzw. 65° C -bei Monopalmitin- (118, 119). Für einen Klarschmelzpunkt bei Körpertemperatur darf Baumwollsaatöl beispielsweise 0,25% Monopalmitin enthalten. Dieselbe Menge Monostearin erhöht ihn jedoch auf 40,5° C. Die Löslichkeit eines Monoglyceridgemisches nimmt allgemein mit steigendem Gehalt an kurzkettigen Monoglyceriden zu.

Sehr charakteristisch für Öl/Monoglycerid-Mischungen ist das Phänomen der

Unterkühlung (119). Monoglyceride kristallisieren aus einer mäßig abgekühlten Mischung erst aus, wenn ihre Konzentration 5 bis 10 mal größer ist als die offensichtliche Sättigungskonzentration, die durch eine Klarschmelzpunktbestimmung ermittelt werden kann. Röntgenbeugungsmuster zeigen, daß die aus der unterkühlten Lösung ausfallenden festen Fettpartikel amorph sind und ein geringes molekulares Ordnungsgefüge aufweisen (119). Beim Erwärmen nimmt der kristalline Anteil und mit ihm die Schwerlöslichkeit zu, wobei die Energiezufuhr zunächst der Umwandlung in ein besseres molekulares Gefüge dient. Damit erklären HELLMAN, ZOBEL und SENTI (118, 119) die paradoxe Tatsache, daß Erwärmen den Gehalt an Festkomponenten erhöht und gleichzeitig die Viskosität erniedrigt.

2.436 Viskosität von Monoglyceriden

Die Viskosität der Glycerinmonoester kommt der des Glycerins nahe und ist etwa 15 mal größer als die der Triglyceride, was für die Stabilisierung von Emulsionen bei extremen Temperaturen von Bedeutung sein soll (286).

2.437 Grenzflächenverhalten von Monoglyceriden

Monoglyceride besitzen im Vergleich zu Di- und Triglyceriden ausgeprägte emulgierende Eigenschaften. Sie beeinflussen die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser derart, daß stabile W/O-Emulsionen zustande kommen. Ihr polarer Bau bedingt eine starke Anreicherung und Ausrichtung der Moleküle in der Grenzfläche. Dabei kommt nach FEUGE (54) lediglich den Monoglyceriden in Glyceridgemischen Grenzflächenaktivität und Emulgierfähigkeit zu. Der Einfluß auf die Grenzflächenspannung in Öl/Wasser-Systemen ist zuerst von KUHRT u. Mit. (166) und GROS und FEUGE (78) untersucht worden. Je nach der hydrophoben Phase ist die Wirkung von Monoglyceriden verschieden. So wird die Grenzflächenspannung durch Monostearin im Mineralöl/Wasser-System am stärksten beeinflusst: 0,5% Monostearin erniedrigen sie bei diesem Paar um 96%, im Baumwollöl/Wasser-System um 24% und im Amylacetat/Wasser-System um 1% (78).

Die meisten Öle weisen etwa gleiche Oberflächenspannung auf, z. B. bei 70°C 29,5 bis 30,5 dyn/cm (278). Infolgedessen zeigen sie auch ähnliches Grenzflächenverhalten beim Zusatz von Monoglyceriden. Ihr Gehalt in Öl kann daher aus der Größe dieser physikalischen Kennzahl approximativ bestimmt werden,

Im allgemeinen erniedrigen gesättigte Monoglyceride die Grenzflächenspannung im Triglycerid/Wasser-System mehr als entsprechende ungesättigte. Monomolekulare Schichten gesättigter geradkettiger Monoglyceride sind außerdem auf Grund einer strengen Parallellagerung der Moleküle dichter gepackt. Ungesättigte Monoglyceride zeigen mit wachsender Zahl der Doppelbindungen eine Zunahme der Grenzflächenaktivität, wobei ihre trans-Verbindungen grenzflächenaktiver sind als die korrespondierenden cis-Formen.

Die Spreitung der Ölsäure oder ihres Monoglycerids ist doppelt so groß wie die der trans-isomeren Elaidinsäure (288). In monomolekularen Schichten treten die konstitutionsbedingten Eigenschaften am stärksten in Erscheinung. So können bei den Monoglyceriden der cis-Säuren, deren geknickte Kohlenwasserstoffketten eine enge Parallellagerung erschweren, Lipoidmoleküle besser zwischen den Paraffinketten eindringen (Einschluß-Solvatation (291)). Diese Solvatationserscheinungen verhindern eine ebenso große Erniedrigung der Grenzflächenspannung wie durch die trans-Verbindungen.

Die mechanische Stabilität des Grenzflächenfilms ist durch die Assoziation bedingt. Diese kann durch Dispersionskräfte unter Parallellagerung der Kohlenwasserstoffketten erfolgen. Eine derartige Annäherung ist bei Säuren mit gestreckten Ketten am größten. Daneben ist eine Assoziation -wenn es zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken kommt- auch zwischen den polaren Gruppen der Moleküle möglich. WACHS, SCHWARZ und ZÜRCHER (291) zeigten, daß die trans-Formen jeweils stärker assoziieren als die cis-Verbindungen. Trans-Säuren bilden feste Filme. Die cis-Doppelbindung verhindert eine dichte Packung. Der Film von cis-Monoglyceridverbindungen bleibt auch flüssig unter Drucken, bei welchen Monoglyceride von trans- und gesättigten Säuren fest sind. Da die mechanische Festigkeit des Grenzflächenfilms sich auf die Emulsionsstabilität direkt auswirkt, sind trans-Verbindungen günstiger als cis-Verbindungen. Die Stabilität der Emulsionen wiederum steht in direkter Relation zur Grenzflächenaktivität der 1-Monoglyceride. Trans-Säuren besitzen im Verhältnis zu ihren cis-Isomeren einen wesentlich höheren Schmelzpunkt und ähneln auch in den Grenzflächeneigenschaften mehr den gesättigten Fettsäuren. Entsprechendes gilt für den Assoziationsgrad und die Monoglyceridverbindungen der erwähnten Fettsäuren (291).

Die Kettenlänge der Monoglyceridfettsäuren hat auf die Grenzflächenspannung bei Zugrundelegung molarer Verhältnisse keinen variierenden Einfluß (78). Nach Verseifung der Monoglyceride in der Grenzfläche bleibt die Seife in derselben, wobei sich die Molekülflächen von Seife und Monoglycerid additiv verhalten (130).

2,438 Monoglyceridzusatz zu Milch

DUTHIE und JENSEN (43) berichteten über die Änderung der Oberflächenspannung pasteurisierter Milch nach Zusatz von Monoglyceriden. Bereits Mengen von 1 bis 2 mM genügten zu ihrer Senkung von 45,5 auf 38,5 dyn/cm. Die bei der Lipolyse roher Milch gebildeten Monoglyceride werden im übrigen für ihr Schäumen verantwortlich gemacht.

2,44 Analytik

2,441 Harnstoffaddukte

Sie sind eine eng mit den Gashydraten verwandte Gruppe von Verbindungen des Harnstoffs mit einer großen Zahl langkettiger organischer Moleküle und entstehen nur mit unverzweigten, nicht zyklischen Molekülen (148). Die Addukte kommen umso leichter zustande, je länger die Kohlenstoffkette ist und je weniger Doppelbindungen darin enthalten sind (276). Diese Verbindungen können zur Trennung von Fettsäuren verschiedener Kettenlänge bzw. verschiedenen Sättigungsgrades und ihrer Monoglyceride verwendet werden.

Der Harnstoff kommt in einer speziellen Struktur vor, die lange Kanäle mit einem Durchmesser von 5,2 bis 5,6 Å enthält (113). Als geeigneter Partner zur Adduktbildung gilt z. B. Glycerin-Monostearat; es ist linear mit Ausnahme an den OH-Gruppen des Glycerinteiles. So beträgt sein Querdurchmesser ungefähr 4,1 Å, an den OH-Gruppen mißt er dagegen 5,4 Å. Diese Verbreiterung am Ende des Moleküls steht einer stabilen Adduktbildung jedoch nicht im Wege.

Monooleat ist infolge cis-Konfiguration nicht linear. Trotz einem Durchmesser von 5,0 Å an der Stelle der Doppelbindung ist eine Adduktbildung noch in geringem Ausmaße möglich. Monolinoleat passt dagegen mit seinen beiden Doppelbindungen und dem breiten Durchmesser an diesen Stellen von 5,7 Å nicht mehr in die zentrale Öffnung (113).

In einer Mischung von Mono- und Diglyceriden gesättigter und ungesättigter Fettsäuren trennt Harnstoff primär auf der Sättigungsbasis, sekundär auf der Basis des Veresterungsgrades von Glycerin und Fettsäuren (113).

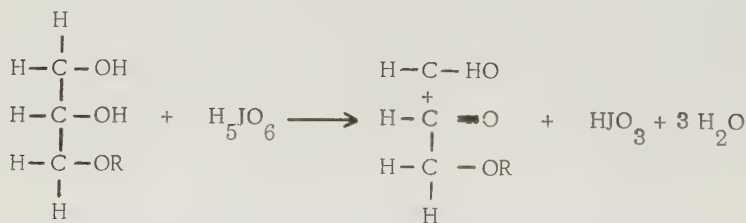
2.442 Titrimetrische Methoden

Wie zuerst MALAPRADE (zit. nach HOLLEMAN/RIECHTER (125)) gefunden hat, werden 1,2-Glykole durch Perjodsäure und Perjodate in gleicher Weise oxydativ gespalten, wobei aus den CHOH-Gruppen 2 Aldehydgruppen entstehen, die durch Bromwasser zu Carboxylgruppen oxydiert werden können.

Seither sind viele Studien und Anwendungen dieser Reaktion gemacht worden. FLEURY und PARIS (64) zeigten, daß Perjodsäure 1-Glycerin-Phosphorsäureester bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten zu oxydieren vermag. HOEPE und TREADWELL (124) bestimmten damit Glycerin, Äthylenglykol und 1,2-Propylenglykol quantitativ nebeneinander.

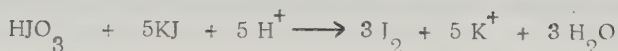
2.442 1 Pohle-Mehlenbacher-Methode

POHLE und MEHLENBACHER (227, 229) übertrugen diese Reaktion auf 1-Glycerin-Fettsäureester. Di- und Triglyceride werden durch Perjodsäure bei Zimmertemperatur nicht oxydiert. Es müssen benachbarte Hydroxylgruppen vorliegen. Das Reaktionsschema für die Oxydation von 1-Monoglyceriden sieht folgendermaßen aus:



1 Mol Perjodsäure reagiert mit 1 Mol Monoglycerid, wobei 1 Mol Jodsäure gebildet wird. Daher kann man aus der verbrauchten Menge Perjodsäure, die man durch jodometrische Titration einer Blind- und einer Hauptprobe ermittelt, den 1-Monoglyceridgehalt berechnen. Die jodometrische Titration zeigt, daß die Reaktion zwischen Perjodsäure und 1-Monoglycerid 2 Oxydationsäquivalente oder ein Viertel der gesamten oxydierenden Kraft der Perjodsäure verbraucht, d. h. in der Hauptprobe scheidet 1 Mol Jodsäure 1 Mol = 2 Oxydationsäquivalente Jod weniger aus als 1 Mol Perjodsäure (229). Deshalb ist der größte Unterschied zwischen den beiden Jodtitrationen mit Natriumthiosulfat immer ein

Viertel der Blindprobenmenge:



POHLE und MEHLENBACHER (229) haben ihr erstes Verfahren nach Vorschlägen von HANDSCHUMAKER und LINTERIS (100) in der technischen Ausführung abgeändert. Die Pohle-Mehlenbacher-Methode liegt in dieser Form der in mehreren Staaten vorgeschlagenen offiziellen Bestimmungsmethode zugrunde, bis vor kurzem auch den DFG-Einheitsmethoden.

Die Größe der Einwaage ist verhältnismäßig engen Grenzen unterworfen, da die Titration des Hauptversuchs mindestens 80% der Menge des Blindversuchs betragen soll. Andererseits ist ein Mindestverbrauch von 4 ml der 0,1 n Thio-sulfatlösung vorgeschrieben, so daß die Einwaagen bei geringen Monoglyceridgehalten sehr groß werden (13).

2.442 2 Mängel der Perjodsäuremethode

Die zur Bestimmung der Monoglyceride in Ölen und Fetten benützte Perjodsäuremethode beruht auf der Annahme, daß nur die benachbarten OH-Gruppen eine Reduktion zu Jodsäure bewirken. KUMMEROW (173) führt dagegen an, daß oft auch andere vicinale Dihydroxy- oder Ketohydroxyfettsäuren oder selbst Triglyceride mit Perjodsäure reagieren. Die erstgenannten Komponenten mögen entweder natürlicherweise darin enthalten sein oder sich während der Oxydation der ungesättigten Fettsäuren bilden. KUMMEROW kommt zu dem Schluß, daß die Perjodsäureoxydation zumindest für geringe Perjodsäurewerte unspezifisch ist. Wenn nämlich der Perjodsäurewert der Originalprobe allein den Monoglyceriden zuzuschreiben ist, muß der Perjodsäurewert nach Hydrolyse für die Fettsäurefraktion gleich Null sein, was nach KUMMEROW aber oft nicht der Fall ist. Auch DOWSE u. Mit. (41) kritisieren die Aussagekraft der POHLE-MEHLLENBACHER-Methode. Nach ihnen wird Perjodsäure nicht nur durch Glykolgruppen, sondern auch von ungesättigten Fettsäuren einschließlich der Ölsäure, von teilweise oxydierten Doppelbindungen und sogar von Phospholipiden reduziert. Sie schlagen vor, den bei der spezifischen Reaktion entstehenden Formaldehyd kolorimetrisch nach Reaktion mit Chromotrop-Säure zu bestimmen. Sie entfernen den Formaldehyd aus dem Reaktionsgemisch durch Wasserdampfdestillation in eine Vorlage. Die einzigen Substanzen, die noch zu Fehlresulta-

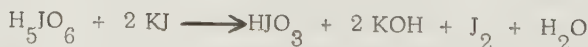
ten führen können, sind Kohlehydrate und Glycerin. Diese sind durch vorheriges Waschen jedoch vollkommen zu entfernen. JENSEN (132) wendet diese Methode zur Bestimmung von Monoglyceriden in Milch an. SCHMIDT (260) schlägt diese kolorimetrische Methode zur Bestimmung von 1-Monoglyceriden in Eiscreme vor.

2.442 3 Methode von NOGARE und OEMLER (211)

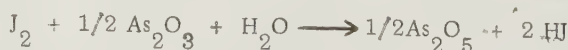
Sie modifizierten die Malaprade-Reaktion zur schnelleren Bestimmung des Gehaltes an benachbarten Hydroxylgruppen, wobei die zeitraubende jodometrische Prozedur wegfällt.

2.442 4 Methode von KRUTY, SEGUR und MINER

BECKER und KRULL (13) halten eine von KRUTY (164) angegebene Methode gegenüber der von POHLE und MEHLENBACHER für vorteilhafter. Während sich bei letzterer das Perjodsäurereagenz aus 5,4 g Perjodsäure in 100 ml Wasser + 1900 ml Eisessig zusammensetzt, sieht KRUTY von der Verwendung der Essigsäure ab. Jedoch findet auch hier wieder die beschriebene Umsetzung zwischen Monoglycerid und Perjodsäure statt. Das Perjodsäurereagenz wird jedesmal aus der Stammlösung (12 g Perjodsäure in 100 ml Wasser) bereitet, indem von ihr 5 ml mit wasserfreiem Methanol auf 100 ml verdünnt werden. Anschließend wird in neutraler oder leicht alkalischer, mit Natriumbicarbonat gepufferter Lösung lediglich die überschüssige Perjodsäure mit KJ zu Jodsäure reduziert:



und das ausgeschiedene Jod mit Na-Arsenit-Lösung titriert:



Da in dieser Methode die Titration des Hauptversuchs einen viel geringeren Anteil des Blindversuchs ausmacht als in derjenigen von POHLE und MEHLENBACHER, und zwar ca 25% anstelle von 80%, ist die Genauigkeit der Titration größer. Für geringere Monoglyceridgehalte ist keine untere Grenze angegeben. Bei der KRUTY'schen Methode ist daher bei unbekannten Mustern seltener eine Wiederholung wegen ungünstiger Einwaage erforderlich. Darüber hinaus ent-

fällt bei ihr die Extraktion des freien Glycerins, das POHLE und MEHLENBACHER durch Waschen der Probe vor der Oxydation entfernen. Durch Verwendung einer methanolischen Reagenzlösung werden Monoglyceride und Glycerin, durch Verwendung einer wässrigen Perjodsäurelösung, nachdem vorher die wasserunlöslichen Glyceride abfiltriert wurden, nur das Glycerin oxydiert.

2.442 5 Methode von L. HARTMANN

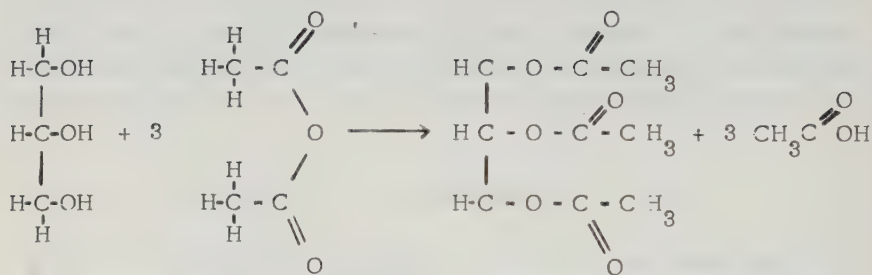
HARTMANN (105) hat eine weitere Modifikation der ursprünglichen Oxydationsmethode mitgeteilt. In ihr wird die Perjodsäure durch Kaliumperjodat ersetzt, das in 10 n Schwefelsäure gelöst und dann durch Essigsäure verdünnt wird. Der Monoglycerid-Chloroformlösung muß eine Mischung von Pyridin und Essigsäure zugesetzt werden, um eine Zersetzung der Monoglyceride durch H_2SO_4 zu vermeiden und die Lösung von freiem Glycerin zu gewährleisten.

2.442 6 Bestimmung von 1- und 2-Monoglyceriden

Der von BROKAW u. Mit. (26) entwickelten Bestimmungsmethode für beide Isomere liegt die von MARTIN (189) angegebene Isomerisierungsmethode mit Perchlorsäure zugrunde. Da das Reaktionsmilieu nach der Isomerisierung bei der anschließenden 1-Monoglyceridbestimmung für die KRUTY-Methode zu sauer ist, kann man entweder wie BROKAW weiter nach der Vorschrift von HANDSCHUMAKER und LINTERIS (100) verfahren oder nach der von POHLE und MEHLENBACHER (229). Die Analyse der so behandelten Probe ergibt den Gesamt-Monoglyceridgehalt (13, 26, 292). Da das Isomerisierungsgleichgewicht bei etwa 90% 1-Monoestern liegt, muß zur Berechnung ein Korrekturfaktor ($\times 1,15$) eingesetzt werden. Die 1-Isomeren werden ohne Isomerisierung wie bereits beschrieben bestimmt. Die Differenz zwischen der so ermittelten Gesamtmenge und den 1-Monoglyceriden ist der 2-Monoglyceridgehalt.

2.442 7 Analyse von Glycerin

Alle freien Hydroxylgruppen reagieren ungeachtet ihrer Lokalisierung im Molekül mit Essigsäureanhydrid, so daß diese Methode zur Monoglyceridbestimmung nicht brauchbar ist (101). Mit Glycerin geht folgende Reaktion vonstatten:



1 Mol Glycerin reagiert mit 3 Mol Essigsäureanhydrid, so daß das Glycerin in der Probe aus der verbrauchten Menge Essigsäure bestimmt werden kann (228).

Die Oxydation von Glycerin mit Perjodsäure liefert ein Äquivalent Ameisensäure und 2 Äquivalente Formaldehyd. Da bei der Oxydation von Monoglyceriden keine Ameisensäure gebildet wird, läßt sich aus der titrimetrischen Bestimmung der wasserlöslichen Ameisensäure mit Standard-Alkali der Glyceringehalt der Probe ermitteln (101).

2.443 Chromatographische Bestimmungsmethoden

2.443 1 Säulenchromatographische Verfahren

Die chromatographische Analyse von Mono-, Di- und Triglyceridgemischen wird gewöhnlich im säulenchromatographischen Verfahren ausgeführt. Sie beruht entweder auf der Adsorptions- oder Verteilungschromatographie (23, 221). In der ersteren benützt man zur Elution Lösungsmittel, die polarer sind als die zu eluierenden Substanzen (292). BORGSTRÖM (23) trennte die 3 möglichen Glycerinester auf SiO_2 -Säulen durch stufenweise Elution mit Benzol, Benzol-Chloroform und Chloroform. In dieser Reihenfolge treten Triglyceride, Diglyceride und Monoglyceride in den gesammelten Fraktionen auf. Bei diesem Trennverfahren werden 2-Monoglyceride teilweise zu 1-Monoglyceriden isomerisiert. Ist dies unerwünscht, müssen die Di- und Triglyceride zusammen von den Monoglyceriden durch ein verteilungschromatographisches Verfahren abgetrennt werden. Das in diesem Verfahren mit Kieselsäure verrührte 80%ige Äthanol bildet dabei die stationäre, während die durchlaufende Phase aus Hep-

tan, in dem das Glyceridgemisch gelöst ist, besteht. Die in der mobilen Phase löslichen Substanzen werden zuerst eluiert, die weniger löslichen bleiben in der Kolonne. Die Trennung der Stoffe erfolgt durch dauernde Verteilung zwischen der mobilen und stationären Phase (292). Die Monoglyceride werden vom Äthanol zurückgehalten, die eluierten Tri- und Diglyceride lassen sich dann über Kieselsäure trennen, wobei die Triglyceride mit Benzol durchlaufen und die zurückgehaltenen Diglyceride mit Chloroform eluiert werden können.

BORGSTRÖM (23) fand, daß eine direkte Trennung der 1- und 2-Monoglyceride durch Adsorptions- oder Verteilungschromatographie nicht möglich ist. Wenn jedoch die 1-Monoglyceride mit Perjodsäure oxydiert werden, können aus diesem Reaktionsgemisch die unveränderten 2-Monoglyceride durch die Kieselsäuresäule abgetrennt werden, indem die weniger polaren Oxydationsprodukte der 1-Monoglyceride mit Benzol, die 2-Monoglyceride anschließend mit Chloroform eluiert werden. Der Nachteil des BORGSTRÖM'schen Verfahrens besteht im Verbrauch großer Lösungsmittelmengen.

SAVARY und DESNUELLE (238) teilten zur Auftrennung eines Glyceridgemisches ein umkehrverteilungschromatographisches Verfahren mit. Vor der Analyse werden freie Fettsäuren mit einem Anionenaustauscher abgetrennt. Die mobile Phase ist 85%iges Äthanol, die stationäre mit Cyclohexan vermischte silikonierte Kieselgur. Der erste Peak enthält die Monoglyceride, der zweite die Diglyceride. Die in der Kolonne verbleibenden Triglyceride werden durch reines Cyclohexan eluiert.

QUINLIN und WEISER (233) berichteten über eine adsorptionschromatographische Trennmethode mit ebenfalls quantitativer Auftrennung eines Glyceridgemisches. Die Glyceride werden dabei an eine Silikagel-Säule adsorbiert. Die Adsorptionsstärke ist von der Zahl der Hydroxylgruppen abhängig. Kettenlänge, Stellung und Sättigungsgrad der Fettsäuren sind dabei weniger einflußnehmend. Die Adsorptionskraft nimmt von den Mono- über die Di- nach den Triglyceriden ab. Letztere können leicht mit Benzol, die Diglyceride mit einem Gemisch von 10% Äthyläther in Benzol und die Monoglyceride mit reinem Äthyläther eluiert werden. 200 ml von jedem dieser Lösungsmittelgemische genügen zu einer guten Fraktionstrennung. Die Verwendung von Benzol und Äthyläther verhindert eine Isomerisierung, wie sie bei Alkoholen leicht eintritt. Die getrennten Glyceride werden gravimetrisch bestimmt. Das im Glyceridgemisch evtl. enthaltene Glycerin bleibt während den verschiedenen Eluierungen an die Säule adsorbiert. Die Ausführung einer vollständigen Einzelanalyse soll nur 8 Stunden dauern.

RAVIN (zit. nach PAPARIELLO (221)) und PAPARIELLO dehnten die Umkehrverteilungschromatographie auf noch komplexere Gemische wie Glyceride aus. Ihr gleichzeitig auf Adsorption und Verteilung basierendes Verfahren zur Aufgliederung von Estergemischen von Äthylenglykol, Polyäthylenglykol und Glycerin fußt wie das Verfahren von QUINLIN und WEISER (233) auf der Beobachtung von KAUFMANN und WOLF (143), daß Silicagel die polarsten Komponenten eines Glyceridgemisches am intensivsten adsorbiert. Die stationäre Phase ist für alle 3 Esterklassen gleich und besteht aus Benzol. Für die Auftrennung der Äthylenglykolester kann dieselbe mobile Phase wie für die Glyceride benützt werden. Das erste zur Eluierung benützte Lösungsmittelgemisch besteht aus 40% Isopropyläther in Isooctan. Es führt die Triglyceride bzw. die Diester des Äthylenglykols mit sich. Das zweite setzt sich aus 70% Äthyläther in Isooctan zusammen und eluiert Diglyceride bzw. die Monoester des Äthylenglykols. Mit 20%igem Äthanol in Isopropyläther lassen sich in der dritten Fraktion die Monoglyceride bzw. bei den Äthylenglykolestergemischen nicht definierte Verbindungen isolieren.

2.443 2 Dünnschichtchromatographisches Verfahren

PRIVETT u. Mit. (230) machten das dünnschichtchromatographische Verfahren (TLC) für die Analyse eines Partialester enthaltenden Glyceridgemisches zugänglich. Es werden mit Silikagel G imprägnierte Glasplatten verwendet. Nach Auftropfen der Probe aus einer Mikropipette wird die Platte mit verschiedenen Mischungen aus Äthyläther und Skellysolve F aufsteigend entwickelt. Dazu sind 10 bis 20 Minuten notwendig. Die trockene Platte wird mit 50%iger H_2SO_4 besprüht und bis zum Verkohlen des organischen Materials erhitzt. Dabei geben sich Flecke zu erkennen, die man für quantitative Zwecke mit einem Densitometer ausmessen kann. Zur Trennung und Analyse von Mono-, Di- und Triglyceriden werden praktisch wegen ihrer sich stark unterscheidenden R_f -Werte 3 Platten benötigt, die jeweils mit einem anderen Lösungsmittelsystem entwickelt werden: für die Monoglyceride besteht es aus 90% Diäthyläther + 10% Skellysolve F, für die Diglyceride aus 30% Diäthyläther in Skellysolve F und für die Triglyceride aus 10% Diäthyläther in Skellysolve F. Auf der ersten Platte laufen Di- und Triglyceride mit der Lösungsmittelfront, auf der zweiten Platte bleiben die Monoglyceride an der Startlinie zurück, die Triglyceride bewegen sich mit der Front. Im dritten Lösungsmittelsystem bewegen sich nur die Triglyceride von der Startlinie. Die Flächen unter den Peaks sind den Fraktionsmengen direkt proportional. Mit der TLC-Methode werden die Gesamtmonoglyceride erfaßt. Sie empfiehlt sich auf Grund ihrer

einfachen und schnellen Durchführung, ihrer hohen Empfindlichkeit und des geringen Substanzeinsatzes als Routinemethode.

2.443 3 Papierchromatographische Verfahren

Für kleine Glyceridmengen haben sich papierchromatographische Auftrennungen zur semiquantitativen Bestimmung als sehr nützlich erwiesen (233). DIECKERT und REISER (38) entwickelten sie speziell für das Studium der enzymatischen Synthese von Glyceriden. Das chromatographische Medium stellt ein mit Kieselsäure imprägniertes Glasfaser-Filterpapier dar, die Lösungsmittelsysteme sind verschiedene Äthyläther/Isooctan-Mischungen. Die Reihenfolge der Verbindungen auf dem Chromatogramm von der Startlinie bis zur Lösungsmittelfront sind: 1-Monoglyceride, 1,3-Diglyceride, Cholesterin, Triglyceride und Cholesterinester.

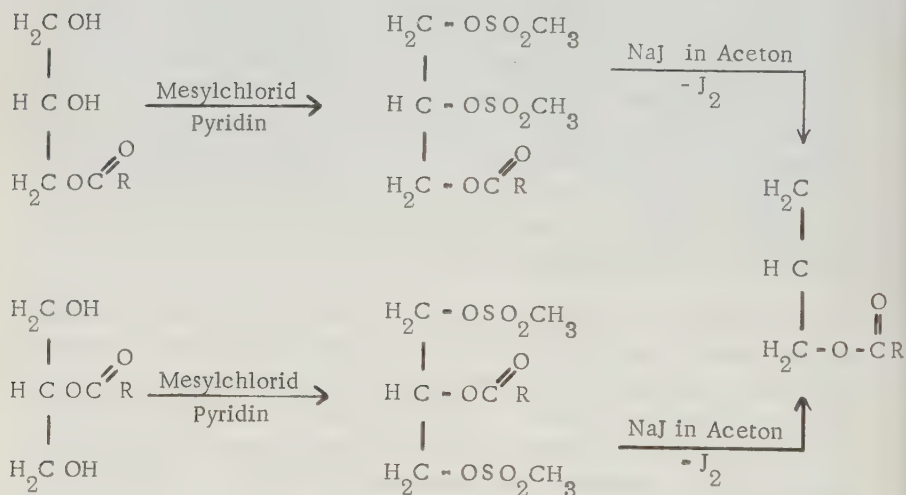
Eine nicht nur für Monoglyceride gültige papierchromatographische Nachweismethode entwickelten KAUFMANN und WALTER (145). Sie ist vielmehr auf alle nichtionogenen Emulgatoren und waschaktiven Stoffe anwendbar. Das Verfahren beruht auf dem Gedanken, festes Paraffin vom Schmelzpunkt 68 bis 72° C, das zur Hydrophobierung des Streifens benützt wird, auf dem Papier durch die zu untersuchenden grenzflächenaktiven Stoffe zu emulgieren, so daß an den betreffenden Stellen das Papier infolge Benetzung lichtdurchlässig wird. Die Nachweisgrenze liegt bei 2 bis 3 . Die Fläche der Flecken ist der Konzentration direkt proportional. Eine Anfärbung der Flecken durch wasserlösliche Farbstoffe ist möglich.

2.443 4 Gaschromatographische Verfahren

Der Gedanke, in einem Glyceridgemisch nur die Monoglyceride in flüchtige, durch Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie (CLPC) weiter auftrennbare Substanzen überzuführen, wurde zuerst von BAER (zit. nach McINNES (196)) verwirklicht. Er wandelte die 1-Monoglyceride in ihre Isopropyliden-Derivate um. Von Nachteil sind bei diesem Verfahren die langen Retentionszeiten der höheren Glieder (C_{16} - C_{18}) und die ausschließliche Anwendbarkeit auf 1-Monoglyceride.

McINNES (196) führte dagegen beide Isomere in die Allylester der korrespondierenden Fettsäuren über. Das Monoglyceridgemisch wird in Gegenwart von Pyri-

din mesyliert. Die Dimesylderivate werden durch Behandeln mit NaJ in wasserfreiem Aceton bei 100° C in Allylester überführt und quantitativ bei 240° C nach Durchleiten durch eine Apiezon-M-Celit-Säule analysiert. In der Säule wird die Trennung eines Allylestergemisches durch Verteilungsvorgänge zwischen dem eluierenden Trägergas und der stationären Phase bewirkt (241).



2-Monoglyceride in einem isomeren Gemisch können getrennt bestimmt werden, nachdem die 1-Monoglyceride durch Perjodsäure oxydiert worden sind.

Die Retentionszeit für Isopropylidenmonoglyceride mit einer Kettenlänge von C₁₈ beträgt 130 Minuten, für die entsprechenden Allylester 60 Minuten bei 240° C. Die Logarithmen der relativen Retentionszeiten sind eine lineare Funktion der Zahl der Fettsäure-C-Atome. Die Identifizierung eines unbekannten Allylesters ist demnach leicht. Das Verfahren kann auch bei Anwesenheit von freien Fettsäuren, Di- und Triglyceriden durchgeführt werden. Die GLPC ist vor allem zur Aufdeckung geringster Monoglyceridmengen geeignet und hilft so zusammen mit der TLC und der Papierchromatographie die Lücke im unspezifischen Bereich der titrimetrischen Bestimmungsmethoden ausfüllen. Mit ihr konnte z. B. JENSEN (134) zeigen, daß in frischer Rohmilch keine Monoglyceride enthalten sind.

2.444 Gegenstromverteilung

Die Gegenstromverteilung stellt eine fraktionierte Verteilung dar und ist eine Abart des Ausschüttelns (125). Die L/L-Verteilung ⁺⁾ löslicher Substanzen bei beschränkter Mischbarkeit der Hilfsstoffe ist eine wichtige Trennmethode. Das Lösungsgleichgewicht wird als Ausschüttelung erreicht. Die L/L-Verteilung wird meist mehrstufig als CRAIG-Verteilung ausgeführt (60). Die beiden Phasen sind Skellysolve B und 85%iges Methanol. Die Auswertung ergibt eine typische Verteilungskurve (168). Für jedes reine Monoglycerid oder Monoglyceridgemisch einheitlicher Herkunft entfällt der Peak auf eine bestimmte Röhrennummer (223). Fettsäuren und Triglyceride zeigen in Gegenwart von Monoglyceriden keinen individuellen Peak. PERRY und BROKAW (223) stellten die Verteilungskurven für reine 1- und 2-Monoglyceride auf. Nach ihnen nimmt der Teilungskoeffizient mit der Kettenlänge des Fettsäureesters zu. Dies zeigt sich in einer veränderten Peakstellung und bedeutet, daß z. B. mit zunehmender Kettenlänge die Polarität des Monoglycerides abnimmt. 2-Monoglyceride haben gegenüber den 1-Isomeren kleinere Teilungskoeffizienten und damit größere Polarität. Diglyceride mit einer OH-Gruppe weisen praktisch keine Polarität auf. Im Gegensatz dazu sind z. B. Diglycerinmonoester extrem polar.

2.445 Fraktionierte Kristallisation

Destillierte und von Glycerin befreite Monoglyceride werden aus Methanol, Äthanol oder Äthyläther bei tiefer werdenden Temperaturen auskristallisiert. Diese Methode bietet eine weitere Möglichkeit, Monoglyceride aus Gemischen abzutrennen. Nach FEUGE und GROS (54) ist durch die fraktionierte Kristallisation aus wässrigem Äthanol für die Monoglyceridfraktion eine Reinheit von 92% zu erhalten. Sie enthält dabei 74% des ursprünglichen Monoglyceridgehaltes.

2.446 Molekulardestillation

Nach PRIVETT u. Mit. (280) läßt sich auch die Molekulardestillation erfolgreich als analytische Methode verwenden, wobei 0,5 bis 2 g Ausgangsmaterial genügen. Der Druck im System beträgt 10^{-3} mm Hg. Im Temperaturbereich

^{+) L/L = Liquid/Liquid}

von 75 bis 80° werden freie Fettsäuren, Glycerin und einfache Ester analysiert, bei 145 bis 150° C Monoglyceride, bei 200 bis 210° C Diglyceride. Die Menge der Triglyceride wird entweder durch Differenz oder durch Destillation bei 250 bis 260° C bestimmt. Wegen extremer Acylwanderung in Mono- und Diglyceriden ist dieses Verfahren jedoch nur begrenzt anwendbar.

2.447 IR-Spektroskopie

IR-Absorptionsspektren sind Molekülschwingungsspektren (47, 213). Außer den Schwingungen von Atomen oder Atomgruppen treten auch Rotationen auf, die sich den Schwingungen überlagern. Die Wechselwirkung zwischen Schwingungen und Rotationen bestimmt die Struktur der Spektren. IR-Absorptionsbanden können gewöhnlich funktionellen Molekülgruppen zugeordnet werden. Beziehungen dieser Art werden im IR-Bereich zwischen 2 und 9 μ gefunden; dieser Bereich wird daher als Gruppenfrequenzgebiet bezeichnet. Von 10 bis 25 μ oder sogar bis 40 μ reicht das sogenannte "Fingerabdruckgebiet": Jede organische Verbindung zeigt nämlich ein differenziertes und substanzspezifisches Spektrum, was man sich zur Identifizierung unbekannter Substanzen durch Vergleich mit definierten Spektren zunutze machen kann (60).

Zur Entwicklung analytischer Verfahren für Glyceridgemische sind 3 Spektralgebiete lohnenswert (168, 169, 212, 213): 1. Der OH-Valenzschwingungsbereich bei ca 3,0 μ . 2. Das Gebiet der CO-Schwingungen bei etwa 9 μ . 3. Das Gebiet der CH-Nickschwingung (wagging vibration) über den trans-C=C-Gruppen bei etwa 10 μ .

Ad 1. Hier werden für Mono- und Diglyceride 2 Banden mit Absorptionsmaxima bei 2,7 und 2,8 μ gefunden. Die Intensität dieser kombinierten Banden ist für Monoglyceride wesentlich stärker als für Diglyceride. Als Unterscheidungsmerkmal ist dies jedoch nicht ausreichend. Bei OH-Gruppen enthaltenden Triglyceriden sind diese Banden jedoch ebenfalls zu beobachten, so daß diese nur begrenzten Wert aufweisen.

Ad 2. Im Gebiet der CO-Valenzschwingung bei etwa 9 μ zeigen Monoglyceride ein charakteristisches Band bei 9,5 μ , Diglyceride bei 9,6 μ , Triglyceride absorbieren in diesem Gebiet nicht. Beide Banden werden auf die CO-Valenzschwingung α -substituierter, sekundärer Alkoholgruppen zurückgeführt, der Unterschied in der Lage der Maxima ist durch den Unterschied in den Fettsäureresten bedingt. Aus der Abwesenheit von Banden zwischen 9,1 und 10,0 μ kann auf die Reinheit eines Triglycerides geschlossen werden (212).

Infolge vieler Rotationsisomeren in flüssigem Zustand (Schmelze oder Lösung) sind hier die Banden breit und unscharf. CHAPMAN (31) hat deshalb für die stabile β -Modifikation der 1-Monoglyceride und für 2-Monoglyceride scharfe reproduzierbare Spektren erarbeitet. Aber erst SUSI, MORRIS und SCOTT (252) geben Kriterien zur Unterscheidung der beiden Monoglyceridisomeren. Durch eine Ausweitung der Analyse ins nahe IR-Gebiet, wo die Absorption nur sehr wenig durch den Assoziationsgrad und H-Bindungen, die Länge und den Sättigungsgrad der Fettsäureketten beeinflusst wird, ist für die beiden Isomeren ein deutlicher Unterschied bei $1,43\mu$ zu verzeichnen.

Ad 3. Eine Absorptionsbande mit Maximum bei $10,3\mu$ kann zur quantitativen Bestimmung von trans-Isomeren in monounsättigten Fettsäuren, Estern und Glyceriden Verwendung finden (212).

2.448 Enzymatische Analysenverfahren

Die Spezifität der Pankreaslipase ist wiederholt untersucht und bestätigt worden (24, 195, 238). Die Lipase greift zunächst die äußeren, am primären C-Atom befindlichen Esterbindungen an, so daß der Reihe nach 1,2-Diglyceride und 2-Monoglyceride entstehen. Die Isolierung der 2-Monoglyceride aus Hydrolysaten natürlicher Fette und die Charakterisierung der angeesterten Säure spielt für die Strukturaufklärung der Glyceride eine große Rolle. GANDER und JENSEN (72, 73) bewiesen, daß der in Frischmilch in geringer Menge enthaltenen Milchlipase die gleiche absolute Spezifität zukommt.

2.45 Verdauungs- und ernährungsphysiologische Eigenschaften der Monoglyceride

Die Hydrolyse der Fette in Gegenwart von Pankreassaft und Galle führt sowohl in vitro als auch in vivo zu einem Gemisch von Mono-, Diglyceriden und Fettsäuren (24, 169, 191, 194, 195). Normalerweise findet in vitro keine totale Spaltung statt (18). Hier stellen Monoglyceride das Endprodukt dar. In vivo werden dagegen relativ kleine Mengen Glycerin freigesetzt, die allerdings für die Resynthese von Glyceriden nicht wieder verwendet werden (50, 234). Die Zusammensetzung der Darmglyceride beträgt durchschnittlich: 25 bis 66% Triglyceride, 13 bis 45% Diglyceride und 4 bis 13% Monoglyceride. Der Rest wird von freien Fettsäuren gebildet. Im Speisebrei findet auch eine teilweise Isomerisierung der freigesetzten 2-Monoglyceride zu den 1-Formen statt (191). Die in vitro-Hydrolyse der Tri- zu Diglyceriden ist eine Reaktion erster Ordnung, die

Umwandlung der Di- in Monoglyceride eine solche O. Ordnung. Die Hydrolyse von Monoglyceriden zu Glycerin erfolgt derart langsam, daß diese Reaktion nicht charakterisiert werden kann (193). BORGSTRÖM (1, 24) zeigte bei in vivo-Versuchen, daß durch Neubildung von Esterbindungen während der Lipolyse freie Fettsäuren in Monoglyceride eingebaut werden.

Durch Verfütterung von Monoglyceriden ist das Verhältnis der Glycerid- und Fettsäureanteile im Darminhalt nur unwesentlich zu beeinflussen (193). Dies beweist unter anderem die Resynthese von Glyceriden (155). Für eine solche spricht auch die Tatsache, daß in der Lymphe des Ductus thoracicus nur Triglyceride gefunden werden, gleich ob Fettsäuren oder Partialester zur Verfügung gelangten. Neben der Neubildung von Esterbindungen findet zwischen den Glyceriden auch eine rege Umesterung statt (18).

In der Darmwand findet eine Sortierung der Fettsäuren nach dem hydrophoben/hydrophilen Charakter und der Kettenlänge statt. Die fettlöslichen, d. h. langkettigen Fettsäuren $> C_{12}$ werden nach Einbau in Triglyceride auf dem Lymphweg, die kurzen und mittleren Fettsäuren $< C_{12}$ über die Kapillaren der Pfortader abtransportiert. (194)

Neuere Untersuchungen HAUBOLDS (108, 109, 110, 111) über verschiedene, emulgierte Nahrungsfette sprechen für die Möglichkeit einer direkten corpusculären lymphatischen Resorption unveränderter Triglyceride.

Auf kalorischer Basis sind Mono- und Diglyceride ernährungsphysiologisch den Triglyceriden korrespondierender Fettsäurezusammensetzung gleichwertig (104). Je höher der Schmelzpunkt des Monoglycerids, umso kleiner ist sein Verdauungskoeffizient (190). Er beträgt z. B. für Mono- und Tristearin 20%, für Tri-laurin dagegen 70%. Bei Langzeit-Fütterungsversuchen erwiesen sich die verschiedenen Monoglyceride als gesundheitsunschädlich (190, 216, 217).

2.46 Monoglycerid-Verwendung

Monoglyceride sind in der Lebensmitteltechnologie unentbehrliche Hilfsmittel geworden. Sie finden Verwendung bei der Herstellung fetthaltiger Backwaren, von Margarine, Back- und Frittierfetten, Schokolade, Konfekt, Bonbons, Kaugummi, Nougat, Eiscreme, Aromaemulsionen, Teigwaren, Fruchtpüree, Suppen und Soßen (83, 139). Ihre Verwendung erfolgt größtenteils empirisch und nicht in allen Fällen auf Grund ihrer emulgierenden Eigenschaften (40).

Handelspräparate sind in der Regel Mischungen aus Mono- und Diestern mit kleinen Mengen an Triglyceriden (207). Ein typisches Präparat enthält beispielsweise 30 bis 60% Monoester. Mit reinen destillierten Monoglyceriden erzielt man jedoch in allen Lebensmitteln bessere Effekte (40).

2.461 Wirkungsmechanismus in stärkehaltigen Lebensmitteln

Die Wirkung in stärkehaltigen Lebensmitteln beruht in erster Linie auf der Komplexbildung mit Amylose, wodurch diese wasserunlöslich wird und nicht mehr zu quellen vermag (34, 219, 269). Durch die verringerte Hydratation der Amylose steht dem Gluten mehr Wasser zur Quellung zur Verfügung (269). Neuerdings wird für die Amylose/Monoglycerid-Komplexe dasselbe Bauprinzip wie für den Jod/Stärke-Komplex gefordert (219), wobei der gestreckte Fettsäurerest den Kern der Amylose-Helix bildet. Ihr Durchmesser ermöglicht die Aufnahme nur einer Fettsäurekette. Damit wird auch die ähnliche Wirkung von Monoestern des Glycerins, des Sorbitans, des Polyoxyäthylens oder des Polyoxyäthylensorbitans erklärt (45). Die Wechselwirkung mit Amylose ist ein Teileffekt der Monoester und wahrscheinlich für das Ausbleiben der Krumenverfestigung verantwortlich. Brot wird dadurch weniger schnell altbacken.

Der andere Teileffekt ist grenzflächenaktiver Natur und bewirkt in fetthaltigen Backwaren eine gleichmäßigere Verteilung von Fett und Luft, wodurch auch eine Volumen-Vergrößerung erzielt wird (58, 103, 126, 137).

Gesättigte und ungesättigte Monoglyceride wirken verschieden. Bei Brot beispielsweise erzielt man mit Monostearat bessere Eigenschaften (40).

Wachsende Schmalz- und Diglyceridmengen verhindern dagegen die Ausbildung der Krumenfestigkeit nicht (214, 215).

2.462 Wirkungsmechanismus in Sahneiscreme

In Eiscreme bewirken Monoglyceride primär keine Stabilisierung der Speiseeisemulsion. Den erwünschten und durch Monoglyceride vermittelten Eigenschaften wie Trockenheit und Steifheit liegt vielmehr eine Demulgierung mit Fetttröpfchenkoagulation zugrunde (154). Glycerinmonooleat bewirkt stärkere Fettausklumpung als Monostearat. Die Cremeeigenschaften der mit ihm hergestellten Erzeugnisse sind dagegen weniger ausgeprägt. Deren Ausbildung wird eher

mit Monostearat erzielt, so daß erst durch eine Mischung des Monooleats mit dem Monostearat eine optimale Eiscreme zu erhalten ist (40, 59, 154).

SHERMAN (246) nimmt eine Wechselwirkung zwischen Glycerinmonostearat und Milchprotein im Sinne einer Lipoprotein-Komplexbildung an. In Aufräumungsversuchen läßt sich außerdem zeigen, daß sich 80 bis 90% des Gesamtproteingehaltes in der Rahmschicht als Grenzflächenfilm befinden.

In den USA dürfen Eiscreme 0,1% Monoglyceride zugesetzt werden (135)

2.47 Monoglyceridderivate

2.471 Acetylierte Monoglyceride

Durch Einführung eines oder zweier Essigsäurereste in ein Monoglyceridmolekül entsteht ein völlig neuer Fetttyp: die Aceto- und Diacetotriglyceride. Sie finden vor allem wegen der einzigartigen Eigenschaft ihrer α -Form Verwendung, die aus der Schmelze auskristallisiert und über Monate stabil ist (55). Die Stabilität dieser Form wird durch die Gegenwart anderer Glyceride noch erhöht. Im Gegensatz zu normalen Fetten besitzt diese Form wachsartige Beschaffenheit, Flexibilität und Durchsichtigkeit. Diese Eigenschaften machen die Acetoglyceride für Überzugsschichten auf Lebensmitteln geeignet. Die Permeabilität von Acetostearinfilmen ist geringer als die vom Zelluloseacetat und nur wenig größer als die von Nylon, Äthylzellulose und Polystyren (55, 185). Ihre plastischen Eigenschaften machen sie auch geeignet zur Verwendung als Brotaufstriche (edible spreads), Buttersatz und Shortenings (55, 79).

Nach BENERITO (zit. nach NEWMAN (206)) bewirkt die Einführung einer Acetylgruppe in das Glyceridmolekül eine Reduktion der Grenzflächenspannung gegen Wasser um durchschnittlich 3,6 dyn/cm.

Verbindung	Grenzflächenspannung (gegen Wasser)		Oberflächenspannung	
AAO	7,46	(25° C)	21,9	(20° C)
			17,6	(100° C)
AAS	2,9	(75° C)	26,4	(60° C)
			22,6	(100° C)

Hierbei bedeuten A = Aceto, O = Oleo, S = Stearo in den Triglyceriden.

Acetoglyceride entsprechen im Nährwert und in der Verdauungsweise vollkommen den natürlichen Triglyceriden (3, 4). In geringen Mengen mit der Nahrung aufgenommen, sind sie völlig unschädlich. Sie verhalten sich wie Fette gleichen Sättigungsgrades (56). Nach HERTING (121) beträgt der Verdauungskoeffizient je nach Länge der höheren Fettsäuren 85 bis 99%. Die Acetostearine erwiesen sich bei Verfütterung großer Mengen auf Grund ihrer schnellen Resorption als Antagonisten der essentiellen Fettsäuren bzw. des Vitamin E (4, 33).

2.472 Butylierte Glyceride

Über die erfolgreiche Umesterung hochschmelzender tierischer Fette mit Buttersäure zur Erzielung butterähnlicher Fette berichtete TÄUFEL (271).

2.473 Zitronensäure-Glyceride

Zitronensäure-Glyceride stellen mit Zitronensäure veresterte Diglyceride dar und werden vorwiegend als Kutterhilfsmittel verwendet (163).

2.474 Lactoglyceride

Lactoglyceride finden in den USA in Höhe von 1,75% in Shortenings Verwendung. Diese Verbindungen werden nach intensiver biochemischer und histologischer Prüfung als unschädlich angesehen (282).

2.475 Monoglyceridsulfate- und -sulfonate

Sie werden in den USA seit mehreren Jahren in Reinigungs- und Körperpflegemitteln verwendet (152) und zeigen engste Annäherung an das optimale hydrophile/hydrophobe Gleichgewicht (22).

2.476 Monoglyceridphosphate

Da sie schwerlösliche Calcium- und Magnesiumsalze bilden, ist ihre Verwendung als Emulgatoren beschränkt (232).

2.48 Fettsäureester des Di- und Polyglycerins

Nach EDWARDS (40) stellen die Polyglycerinester deshalb eine attraktive Klasse dar, weil sich aus ihnen Emulgatoren für bestimmte Zwecke "maßschneidern" lassen. Außer Fettsäuren können auch Polyhydroxysäuren wie z. B. Weinsäure angeestert werden. Das Emulgiervermögen solcher Ester ist wesentlich stärker als das der Monoglyceride (146, 244).

2.5 Physikalisch-chemische Vorgänge bei der Brühwurstherstellung

2.51 Allgemeines

Bei der Brühwurstherstellung besteht der Hauptarbeitsvorgang darin, rohes Fleisch und Fettgewebe unter Zusatz von Salz und Wasser zu zerkleinern und zu einer feinen mehr oder weniger homogen erscheinenden, teigartigen Masse zu vermischen (157). Hinsichtlich der Bedeutung der verschiedenen Reaktionen zwischen Muskeleiweiß und Wasser bzw. wässrigen Salzlösungen gehen die Meinungen auseinander. Von GRAU, HAMM, DEATHERAGE, WIERBICKI u. a. wird vor allem die Hydratation des Muskels als entscheidend für die endgültige Qualität der Brühwurst angesehen. Nach KOTTER, BENDALL und anderen ist jedoch das gelöste native Muskeleiweiß für Strukturbildung und Bindungseigenschaften verantwortlich. Nach HAMM (95) sind Hydratation und Löslichkeit trotz manchmal gleichsinnigen Verhaltens voneinander unabhängige Eigenschaften. Seit TAUBER (270) dem Brühwurstbrät Emulsionscharakter zugeschrieben hat, beschäftigen sich fast ausschließlich amerikanische Autoren mit dem Emulgiervermögen von Fleisch bzw. isolierten Muskelproteinen für verschiedene Fettarten.

2.52 Zusammensetzung des Muskelgewebes

Der Skelettmuskel enthält etwa 75% Wasser und über 20% Protein. Die restlichen 5% verteilen sich auf Fett, Kohlenhydrate, Mineralstoffe und N-haltige Fleischbasen (262). Ungefähr 65% der Proteinfraction besteht aus Myosin und Actin, wobei Myosin die Löslichkeitseigenschaften eines Globulins hat und nur in Salzlösungen löslich ist (51, 140). In verdünnten Salzlösungen bildet Myosin ein Gel (51). Es gehört jedoch dem Röntgendiagramm nach zu den Faserproteinen vom α -Keratin-Typ (Bauprinzip α -Helix). Durch schonende Behandlung mit Trypsin kann man es in 2 Komponenten zerlegen, das L-Meromyosin und das H-Meromyosin (140, 179). Dieses besitzt enzymatische, ATP-spaltende Eigenschaften und kombiniert außerdem mit Actin. Das Actin ist als Mono- oder Dimeres (G-Actin)

wasserlöslich und polymerisiert bei Salzzusatz oder pH-Erniedrigung zu F-Actin, einem fibrillären Protein (179). F-Actin und H-Meromyosin treten in Lösung leicht zum Actomyosin zusammen, ihr Verhältnis beträgt darin 3,7:1 (280). Tropomyosin ist ein weiteres am Aufbau der Myofibrillen beteiligtes Protein (140). Das Sarkoplasma enthält außer dem nichtkontraktilen Globulin X Myoglobulin und in besonderer hoher Konzentration (ca 40%) die Enzyme der anaeroben Glykolyse. Sie sind wasserlöslich und machen den wesentlichsten Bestandteil des Myogens aus (179).

Das sogenannte Stroma macht 10 bis 15% der Muskulatur aus und besteht aus Bindegewebe kollagenen und elastischen Typs (51).

Der Anteil der Fleischmineralien liegt in frischem Muskel bei 1 bis 1,5%, in der Trockensubstanz bei 4 bis 5% (86). Alkaliionen sind schwach gebunden und innerhalb des Muskelgewebes frei beweglich. HAMM (87) hat für die mehrwertigen Kationen folgende Werte gefunden: Mg 24,5 mg/100 g, Ca 4,65 mg/100 g, Zn 3,17 mg/100 g und Fe 3,3 mg/100 g. Die relative Bindungsfestigkeit beträgt: Mg > Ca > Zn > Fe (87, 19). Je weiter das pH sich vom isoelektrischen Punkt (I.P.) des Fleisches ins Alkalische entfernt, umso stärker werden die mehrwertigen Kationen gebunden.

Den von Produzenten und Verbrauchern gewünschten Fleisch- und Fleischwareneigenschaften wird man aber nicht nur durch Kenntnis der analytischen Daten, sondern vor allem durch Berücksichtigung kolloidchemischer Eigenschaften gerecht (97, 297).

2,53 Wechselwirkung zwischen Muskeleiweiß und Wasser

2,531 Hydratation

Wesentliche Träger des Wasserbindungsvermögens sind die strukturellen Muskelproteine, insbesondere das Actomyosin. Im Muskelgewebe wird Wasser in sehr unterschiedlicher Weise gebunden. Zwischen den Bindungsarten bestehen allerdings keine scharfen Übergänge (76, 97). Messungen der Adsorptionsisothermen an gefriergetrocknetem Rindermuskel zeigten, daß etwa 4% Wasser sehr fest gebunden werden. Hierbei handelt es sich um eine monomolekulare Adsorption durch elektrische Bindung. Ungefähr die gleiche Menge liegt in "multimolekularer Adsorption" bei nur wenig schwächerer Bindung vor. Diese beiden Fraktionen werden als "wirkliches Hydratationswasser" bezeichnet, weil es sich in seinen physikalischen Eigenschaften von freiem Wasser unterscheidet. Durch wei-

tere Kondensation von Wassermolekülen an der hydratisierten Oberfläche der Kapillarräume wird der Übergang zwischen Hydrat- und freiem Wasser geschaffen. Zum Teil weist auch dieses Wasser noch geringeren Dampfdruck, Gefrierpunktniedrigung und geringeres Lösungsvermögen als das freie Wasser auf. Der Wert für das nicht ausfrierende Wasser beträgt 22 g pro 100 g Eiweiß (97).

In normalem Muskelgewebe kommen auf 100 g Protein 300 bis 360 g Wasser. Der größte Teil davon ist gemäß seinen physikalischen Eigenschaften freies Wasser, das unter Umständen aber sehr festgehalten werden kann und dann als "immobilisiertes Wasser" bezeichnet wird. Dessen Menge ist stark von der räumlichen Struktur des Gewebes abhängig. Eine Verdichtung des Proteinnetzwerkes führt zu einer Abnahme an immobilisiertem Wasser und einer Zunahme an lockerem Wasser, während eine Auflockerung der Gewebestruktur die entgegengesetzte Wirkung hat. HAMM (94, 97) nennt dies einen "Stereoeffekt". Anlaß zu sterischen Veränderungen geben elektrische Kräfte zwischen den geladenen Gruppen der Peptidketten. Zugrunde liegt eine Änderung der Überschußladung des Proteins infolge pH-Verschiebungen oder Ionenadsorption (94). Bei bestimmten pH-Werten oder in Gegenwart bestimmter Ionen kann der zerkleinerte Muskel 700 bis 800 g Wasser pro 100 g Protein in immobilisierter, schwer auspressbarer Form aufnehmen (97).

Myosin bzw. Actomyosin gehören zu den am stärksten geladenen Proteinen (84). Der I. P. des Fleisches liegt zwischen pH 5,0 und 5,4 (88). Bei ihm liegt ein Minimum an äußerer elektrischer Ladung und an Wasserbindungsvermögen vor. Dieses nimmt zu, wenn Neutralsalze bei pH-Werten I. P. dem Muskel zugesetzt werden (75). Hierauf beruht auch der Effekt des Vorsalzens schlachtwarmen Fleisches (15, 88). Durch Anlagerung des Cl-Anions an positive Ladungsgruppen wird eine Spaltung der heteropolaren Brückenbindungen zwischen den Peptidketten und damit ein vermehrtes Freilegen dissoziierter saurer Gruppen bewirkt (88). Dieser Vorgang wird von einer Auflockerung der molekularen Struktur begleitet. Je fester die Anionenbindung ist, zu umso niedrigeren pH-Werten wird der I. P. des Muskels verschoben (98, 210).

Neuerdings wird durch Untersuchungen von BERMAN und SWIFT (19) die Bindung von Cl-Ionen und damit die Hypothese der Anionenbindung überhaupt in Frage gestellt.

Die postmortale Abnahme der Hydratation des Rindermuskels ist zu etwa $2/3$ auf den ATP-Abbau und zu etwa $1/3$ auf die pH-Senkung durch Milchsäurebildung zurückzuführen (93, 253). Beim ATP-Abbau wird Calcium freigesetzt und vom

Muskeleiweiß gebunden, auf welches es dehydratisierend wirkt (93). Infolge metallischer Querverbindungen zwischen den Proteinfilamenten kommt es nämlich zu einer Verdichtung des Gewebes (98). Gewebeeigene mehrwertige Kationen setzen allerdings nur bei pH-Werten I.P. die Wasserbindung des Muskels herab (94).

Die Wirkung der Neutralsalze auf das Wasserbindungsvermögen von Fleisch entspricht der Stellung ihrer Anionen und Kationen in den lyotropen oder "Hofmeister'schen Reihen" (89). Die Ursache der lyotropen Wirkung beruht in erster Linie auf einer Veränderung der Nettoladung der Proteine durch Ionenbindung (89, 92).

Der I.P. von Proteinen wird durch Hitzedenaturierung zu höheren pH-Werten hin verschoben, so daß die durch Neutralsalze bewirkte pH-Verschiebung des I.P. praktisch wieder rückgängig gemacht wird (90). Die bei der Hitzedenaturierung stark hydratisierter Muskelhomogenate festzustellende Bildung einer homogenen dichten Struktur der denaturierten Masse soll nach HAMM (90) eine Äußerung der kräftigen Hydratation bzw. Quellung der zerkleinerten Gewebssubstanz sein.

Die Bedeutung der Alkalisalze schwacher Säuren für die Hydratation liegt nach HAMM (85, 91, 96) in der Erhöhung des pH-Wertes des Muskelgewebes und im Calcium-Bindungsvermögen der Anionen. Die Steigerung des Wasserbindungsvermögens durch Polyphosphate in Gegenwart von Cl-Ionen ist wesentlich größer als bei deren Abwesenheit (15, 77, 98). Die mit einer Eliminierung von Ca-Ionen aus dem Muskelgewebe verbundene Weichmacherwirkung der Polyphosphate trennt HAMM (93) von der Actomyosindissoziation als zwei sich gegenseitig nicht bedingende Vorgänge ab.

2.532 Protei nlöslichkeit

ATP beeinflußt durch seine dissoziierende Wirkung auf Actomyosin die Löslichkeit der strukturellen Muskelproteine in Pufferlösungen. Mit dem postmortalen Abbau der ATP nimmt ihre Löslichkeit bedeutend ab. Die bessere Hydratation schlachtwarm gesalzenen Fleisches beruht nicht auf einer Erhaltung der Protei nlöslichkeit (93). Diese nimmt hier ebenso ab wie in abgehängtem und dann gesalzene m Muskelfleisch.

KOTTER (160) sieht die Bedeutung von Salzen darin, daß sie das fibrilläre Muskeleiweiß zerkleinerten Fleisches ab einer bestimmten Elektrolytkonzentration in Lösung bringen. Unter den praktischen Verhältnissen bei der Brühwurstherstellung sind Ionenstärken notwendig, die bei 0,4 bis 0,5 u liegen. Erst bei dieser Salzkonzentration geht Actomyosin in einem Umfang in Lösung, der für die Strukturbildung beim Erhitzen ausreicht.

HAMM und DEATHERAGE (95) untersuchten den Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von Muskelproteinen. So lassen sich bei 20° C mit 0,1 M KCL-Lösung über 25% des Gesamtproteins von gereiftem Muskel extrahieren. Diese Fraktion enthält im wesentlichen die Sarkoplasmaproteine. Zwischen 20 und 40° C ist die Löslichkeitsänderung geringfügig, zwischen 40 und 60° C nimmt die Löslichkeit jedoch beträchtlich ab. Bei 60° C sind nur noch 23% des bei 20° C löslichen Sarkoplasmaproteins extrahierbar.

Werden Phosphatpuffer und KCl mit der jeweiligen Ionenstärke 0,6 μ hintereinander zur Extraktion verwendet, lassen sich aus abgehängtem Rindermuskel insgesamt nur 35% Myosin und Actin gewinnen. Zwischen 20 und 40° C nimmt die Löslichkeit der strukturellen Proteine desselben Muskels stark ab. Die größte Löslichkeitsabnahme ist jedoch erst beim Erhitzen von 40 auf 60° C wahrzunehmen. Bei 60° C sind die strukturellen Proteine nahezu unlöslich. Nach Erhitzen auf 80° C ist aber wieder eine kleine Menge löslichen Proteins zu gewinnen. LOCKER (181) zeigte unterdessen, daß ein Teil des Myosins hitzeresistent ist.

Die Abnahme der Muskelhydratation und der Proteinlöslichkeit zeigen, daß die stärkste Denaturierung zwischen 40 und 60° C stattfindet. Bei 40° C ist die Löslichkeitsverminderung jedoch relativ stärker als der Grad der Dehydratation. Zwischen 60 und 80° C nimmt die Hydratation gegenüber der Löslichkeit der strukturellen Proteine allerdings stärker ab.

Zwischen 30 und 40° C vollzieht sich eine geringgradige Denaturation, wobei die Proteinfilamente entfaltet und neue Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden (95). Erst über 40° läßt sich eine mit dem Temperaturanstieg wachsende Abnahme der Carboxylgruppen feststellen. Welche Reaktionen zu dieser führen, ist unbekannt.

SAYRE (239, 240), BENDALL und WISMER-PEDERSEN (16) stellten Beziehungen auf zwischen der Temperatur, dem pH-Wert des Schlachtkörpers zu Beginn der Todesstarre und der Proteinlöslichkeit von Schweinemuskel. Bei Temperaturen $\geq 35^{\circ}$ C und einem pH-Wert von 5,3 bis 5,6 sinkt nach SAYRE für das Sarkoplasmprotein die Löslichkeit nach 24 Stunden auf 55% des Anfangswertes. Bei hohem pH (5,7 bis 5,9) und Temperaturen $\geq 35^{\circ}$ C sinkt die Löslichkeit nur um 17%, bei gleichem pH und Temperaturen $< 35^{\circ}$ C ist die Löslichkeitsverminderung unwesentlich.

Die Löslichkeit struktureller Muskelproteine erfährt bei langsamer pH-Abnahme ungeachtet der Temperatur zu Beginn des rigor mortis ($<$ oder $\geq 35^{\circ}$ C) praktisch

keine Einschränkung. Für einen mittleren pH-Bereich um 5,7 bis 5,9 und Temperaturen $> 35^{\circ}\text{C}$ trifft ähnliches zu, nicht dagegen, wenn der Muskel einen pH-Wert von 5,3 bis 5,7 aufweist. Ob der Verlust der Myofibrillen-Löslichkeit der von BENDALL und WISMER-PEDERSEN (16) beschriebenen Präzipitation sarkoplasmatischer Proteine auf die Fibrillen oder einer direkten Beeinflussung der strukturellen Proteine zuzuschreiben ist, kann noch nicht entschieden werden (24).

Nach FUKAZAWA (69, 70, 71) wird die Konsistenz der Brühwurst in erster Linie durch die Anwesenheit von Myosin bestimmt. Sie korreliert direkt mit der Menge an nativem Myosin in den Fibrillen. Modellwürste, hergestellt aus Fibrillen mit schwacher ATPase-Aktivität, zeigten schlechte Bindungsqualität. Die wasserlöslichen Sarkoplasmaproteine, Actin und Tropomyosin haben auf sie nachweislich keine unmittelbaren Wirkungen.

Die Schlußfolgerungen von FUKAZAWA u. Mit. (71) aus ihren Versuchen mit isolierten intakten Myofibrillen, die mit pyrophosphathaltiger WEBER-EDSALL'scher Lösung extrahiert wurden, bekräftigen die von KOTTER (157, 159, 160) aufgestellte Theorie über die Wirkung des Pyrophosphats auf Actomyosin. FUKAZAWA u. Mit. zeigten, daß dem Pyrophosphat bei Skelettmuskulatur u. a. folgende Wirkungen zukommen: 1. Sowohl aus nativen als auch aus gealterten, denaturierten Fibrillen kann mehr lösliches Eiweiß extrahiert werden. 2. Pyrophosphat bewirkt eine deutliche Viskositätserniedrigung im Extrakt. Weil Actomyosin die einzige dissoziablen Komponente darstellt, kommt ihr und ihren Spaltprodukten eine bedeutende Rolle im Bindungsgeschehen zu.

Auch HAMM (98) anerkennt die erhöhte Löslichkeit struktureller Muskelproteine bei kombiniertem Zusatz von Pyrophosphat und NaCl. Nach KOTTER und PRÄNDL (156, 157) geht die Dissoziation des Actomyosins in Actin und Myosin mit ihrer Herauslösung Hand in Hand, beschleunigt damit den Extraktionsvorgang, begünstigt die Zerkleinerung und führt zu einer Viskositätserniedrigung des Brätes.

2.54 Emulgiervorgänge im Brühwurstbrät

2.541 Allgemeines

TAUBER (270) zerlegt den beim Kattern stattfindenden Emulgierprozess in zwei Grundoperationen:

1. Herstellung einer geeigneten Proteinlösung durch mechanische und chemische Einwirkung.
2. Spreiten dieser Eiweißlösung über die Oberfläche der zerkleinerten Fettpartikelchen.

Da die Bindegewebspartikel der Zerkleinerung länger standhalten als quergestreifte Muskelfasern (180), und da sie bei den gegebenen Bedingungen unlöslich bleiben, stellt die "Proteinlösung" eher eine fein verteilte Suspension unlöslicher Kollagen-, Elastin- und Muskelfaserfragmente in gelöstem Muskeleiweiß dar.

Die Emulgierwirkung eines Fleischbreies ist von der Menge des nativen, löslichen Muskeleiweißes abhängig, das sich um die einzelnen Fettpartikelchen wie ein Überzug ausbreitet und sie vor dem Zusammenfließen hindert (225, 299). Nach TAUBERS Ansicht vermag auch Kollagen infolge starker Quellung Fettpartikelchen zu umhüllen und damit bei niederen Temperaturen stabilisierend zu wirken. Die Quellung des kollagenen Gewebes während des Kutterns ist von SCHÖNBERG (261) histologisch verfolgt worden. Im Gegensatz zu den salzlöslichen Muskelproteinen tritt beim Kollagen während des Erhitzens ein Schrumpfen der Fasern um mindestens ein Drittel auf. Hierbei wird das "emulgierte" Fett ausgequetscht (270). Bei höherem Erhitzen verflüssigt sich darüber hinaus die Kollagenhülle infolge Umwandlung in Gelatine. Diese fließt von der Fetttropfchenoberfläche ab und gibt Gelegenheit zur Koaleszenz der dispersen Phase.

Myosin dagegen verfestigt sich unter denselben Bedingungen und stabilisiert die Fettpartikelchen in dem sich bildenden Wabengerüst.

Mit feiner werdender Zerkleinerung nimmt die Gesamtoberfläche der Fettpartikelchen zu. Sie kann ein solches Ausmaß erreichen, daß auch bei üblicher Zusammensetzung des Brätes das gelöste Muskeleiweiß zum "Überziehen" der Fettpartikelchen nicht ausreicht (270). Alle nicht oder ungenügend an der Grenzfläche durch Eiweiß stabilisierten Fetteilchen scheiden beim Erhitzen aus der Emulsion aus, koaleszieren und führen zu Fettabsatz.

Die emulgierende Kraft der löslichen Muskelproteine wurde erstmals von GRÜTTNER und PFAFF (81, 82) erwähnt. Nach ihnen ist sie vom Reifegrad des Fleisches abhängig und oft ungenügend. Dann bedarf sie der synergistischen Unterstützung durch wasserlösliche, dem Muskeleiweiß ebenbürtige Emulgatoren. HANSEN (102) zeigte die Anreicherung salzlöslichen, unverzüglich post mortem extrahierten strukturellen Muskeleiweißes an der Oberfläche dispergierter Öltröpfchen. In verdünntem Brühwurstbrät machte er histologisch einen viskösen festen Eiweißfilm an der Grenzfläche zum Fett sichtbar.

2.542 Emulgierkapazität

Die Emulgierkapazität eines optimal zerkleinerten Fleischbreies für verflüssigtes Schweineschmalz nimmt mit der Verdünnung der Suspension zu (254). Sie läßt sich auch mit stärkerer Fettzugabe pro Zeiteinheit besser ausnützen. Ausserdem ist nach SWIFT u. Mit. (254) die emulgierbare Fettmenge der während dem Emulgiervorgang erreichten Höchsttemperatur umgekehrt proportional. Emulgierung zwischen 18 und 46° C führt trotz linearer Abnahme der Kapazität noch zu keinem Brechen der Emulsion.

Bei hohem Volumenanteil der inneren Phase in einer Fleischbrei-Flüssigfett-Emulsion erscheinen die Proteinmembranen infolge der dichten Packung der Fettkügelchen unregelmäßig polyedrisch. Die Starrheit dieser Grenzflächenfilme offenbart sich darin, daß sie beim Verdünnen der Emulsion ihre Gestalt beibehalten (254).

Die Emulgierkapazität von nativen Fleischproteinen beträgt maximal 1,61 g Fett pro mg Protein (255). Dieses Verhältnis ist wesentlich größer als für Fleischwaren erforderlich ist. Hier beträgt es 2 bis 3 g Fett pro g Protein.

SWIFT und SULZBACHER (255) erwähnten, daß Kochsalz bei pH-Werten zwischen 4 und 8 die Emulgierkapazität der Sarkoplasmaproteine erhöht. HEGARTY (114) fand sie jedoch bei Abwesenheit von KCl größer. Das Maximum der Kapazität liegt nach SWIFT und SULZBACHER (255) bei pH 5,2 $\pm$ 0,1 und nimmt nach beiden Seiten hin deutlich ab. Der Anioneneinfluß einer Reihe von Kaliumsalzen auf die Emulgierkapazität der Sarkoplasmaproteine entspricht ihrer Stellung in den "HOFMEISTER'schen" Reihen. Das Spreiten der Proteinfilme wird von Cl' über Br', J' und SCN' zunehmend begünstigt, weil diese Anionen eine verschieden starke Entfaltung der Peptidketten bedingen.

SWIFT und SULZBACHER (255, 256) haben das Emulgiervermögen der strukturellen Muskelproteine pauschal untersucht. Die Ionenstärke einer Kochsalzlösung hat auf sie zwischen 0,3 und 1,0 u keinen Einfluß. Für Actomyosin trifft nach HEGARTY (114) dasselbe zu.

In Wasser gelöstes Actin vermag besser zu emulgieren als in 0,3 M KCl gelöstes (114). Durch Erniedrigen der Proteinkonzentration in den Salzlösungen wird das Emulgiervermögen pro Proteineinheit erhöht. Dies gilt sowohl für die salz- als auch für die wasserlöslichen Proteine (114). Die N-haltigen Fleischbasen tragen nichts zur Emulgierkapazität des Fleisches bei (114, 256).

Zwischen pH 5,9 und 10 wird die Emulgierkapazität von Actomyosin und den Sarkoplasmaproteinen nicht nennenswert beeinflusst. Unterhalb von pH 5,8 nimmt sie für Actomyosin mit Annäherung an den I.P. beträchtlich ab. Sie geht dabei konform mit der Löslichkeit (255). Bei pH 5,5 kann aber mit steigenden NaCl-Konzentrationen das Emulgiervermögen der salzlöslichen Proteine verbessert werden. Im pH-Bereich um 6 ist das Emulgiervermögen von Fleisch und salzlöslichen Proteinen ähnlich. Zwischen pH 7 und 8 nimmt die Emulgierkapazität von Fleisch, nicht dagegen die der salzlöslichen Proteine zu (255). Diesem Effekt liegt eine verstärkte Extraktion der salzlöslichen Proteine aus dem Fleischbrei zugrunde.

2,543 Emulsionsstabilität

Außer den salzlöslichen kommt auch den wasserlöslichen Muskelproteinen eine emulsionsstabilisierende Wirkung zu. Die von SWIFT und SULZBACHER (256) mitgeteilte Grenzflächenanreicherung des Myogens steht jedoch im Widerspruch zu den Beobachtungen von HANSEN (102). Zur Grenzflächenstabilisierung werden nach SWIFT, LOCKETT und FRYAR (254) rund 66% der wasserlöslichen und 80 bis 84% der salzlöslichen Proteine aus der Lösung in die Grenzfläche transportiert. Die aus salzlöslichen Proteinen gebildete Membran ist dicker als die der wasserlöslichen Proteine (255, 256). Das Fett ist in Fleischbreiemulsionen fest gebunden. Zentrifugieren bzw. Lagern bringt nur geringe Mengen Wasser aber kein Fett zur Abscheidung. Erhitzen auf 75°C bewirkt eine homogene Verfestigung der Emulsion (254).

Die post rigor extrahierten Gesamtfleischproteine verhalten sich hinsichtlich der Emulsionsstabilität den nativen wasserlöslichen Proteinen ähnlich. Nach 30 Minuten hat sich eine mit ihnen hergestellte Emulsion völlig entmischt (281). Die ante rigor extrahierten Muskelproteine liefern dagegen Emulsionen, die 90 Minuten lang stabil bleiben. Dieser Effekt ist den stärker aktivierten salzlöslichen Proteinen zuzuschreiben. Post rigor bzw. ante rigor extrahierte salzlösliche Proteine weisen mit 45 bzw. 130 Minuten die besten emulsionsstabilisierenden Eigenschaften auf. TRAUTMANN (281) zeigte außerdem, daß den wasserlöslichen Proteinen und dem salzunlöslichen Rückstand im Emulsionsgeschehen keine bedeutende Rolle zuzumessen ist.

Der verringerten Emulgierkapazität am I.P. entspricht auch eine reduzierte Emulsionsstabilität (255). Actomyosin und Myosin liefern im Neutralbereich ähnlich stabile Emulsionen, die den mit anderen Muskelproteinen bereiteten in jedem Falle überlegen sind. Mit Actin erzielte Emulsionen sind vergleichsweise bei allen geprüften Ionenstärken und pH-Werten instabil (114).

Nach SWIFT (255) tragen die wasserlöslichen Proteine nur im pH-Bereich um 5 zur Emulgierkapazität des Fleisches bei. Dagegen erzielte HEGARTY (114) die größte Stabilität für Sarkoplasmaprotein-Emulsionen bei pH 5,6 und einer Ionenstärke von 0,35 μ . Ohne Salzzusatz brach die Emulsion wesentlich früher.

Auch HEGARTY (114) zieht aus seinen Untersuchungen den Schluß, daß Actomyosin und Myosin in gelöstem Zustand weitgehend für die Grenzfläche der O/W-Emulsion gebraucht werden. Die geringere Adsorption wasserlöslicher Sarkoplasmaproteine entspricht ihrer ungenügenden emulsionsstabilisierenden Wirkung. Die Menge des an der Grenzfläche gespreiteten Proteins scheint der Emulsionsstabilität direkt proportional zu sein.

Unter industriellen Bedingungen haben HANSEN (102) und HELMER (120) den Einfluß der Temperatur auf die Emulsionsstabilität von Brühwurstbrät untersucht. Bei Kuttertemperaturen über 22° C zeigen die Fettröpfchen im Endprodukt eine beträchtliche Größenzunahme, dabei ist die Proteinmatrix teilweise aufgesplittet. Beim Räuchern und Brühen erfolgt jedoch noch kein Fettabsatz. Liegen die Kutterendtemperaturen über 26,5° C, fließen die Fettröpfchen bei der Wärmebelastung während des Räucher- und Brühprozesses zu großen Fettseen zusammen. Brättemperaturen in diesem Bereich und darüber bewirken immer eine Demulgierung, während sie bei 22° C nur manchmal, bei 16° C dagegen nie zu beobachten ist (120). Kühlt man ein Brät von 32° C mit Trockeneis auf 7,2° C ab und kuttet auf die Endtemperatur von 15,6° C, bleibt die Fettverteilung stabil. Aus diesem Umstand zieht HELMER (120) den Schluß, daß eine Demulgierung nicht immer auf eine vorzeitige Denaturierung gelösten Eiweißes zurückgeführt werden kann.

2.55 Aufwertung der emulgierenden Eigenschaften der Fleischproteine

Als natives aufgeschlossenes Eiweiß entfaltet zucker- und fettfreies Milcheiweiß stabilisierende Eigenschaften an der enorm vergrößerten Phasengrenzfläche einer Brät emulsion (174). PFAFF und KUTSCHER (174, 225, 226) haben in mehreren Mitteilungen die Wirkungsweise und Anwendungsmöglichkeiten von aufgeschlossenem Milcheiweiß besprochen.

FRANK (66) berichtete von emulgierenden und stabilisierenden Fähigkeiten isolierter Sojaproteine in Fleischwaren.

FIELD (57) zeigte, daß das emulgierende Prinzip von Sojabohnenbrei nicht auf dem Lecithin- sondern Proteingehalt beruht.

Auf Grund ihres ausgewogenen lipophilen, hydrophilen Charakters sind von Lipoproteinen noch bessere grenzflächenvermittelnde Eigenschaften zu erwarten. Erdnußlipoproteide beispielsweise regenerieren die verminderten Emulgiereigenschaften von Fleischeiweißkörpern in vollkommener Weise (296).

2.56 Eiweißmembranen unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse an MilCHFettkügelchen

Das Membranprotein an der Fettkügelchen-Plasma-Grenzfläche der Milch besteht aus einer nahezu homogenen Eiweißfraktion globulinartiger Natur (150). Es besitzt einzigartige energiereduzierende und stabilisierende Eigenschaften (128).

Bei homogenisierter Milch müssen zur Stabilisierung der 6 bis 7 mal vergrößerten Fettkügelchenoberfläche Plasmaproteine adsorbiert werden (39). Am grenzflächenaktivsten ist dabei die Globulinfraktion mit dem β -Lactoglobulin (128). Die Grenzflächenaktivität langer Kasein-Micellen dagegen ist gering. Kasein ist ausserdem im eigentlichen Sinne nicht wasserlöslich, sondern nur quell- und nach Aufnahme einer genügenden Wassermenge dispergierbar (263).

Eiweiß an der Grenzfläche emulgierter Fette besitzt als weitere angenehme Eigenschaft eine antioxygene Wirkung durch Maskierung prooxygener Schwermetallionen (12, 39, 182).

Zusammensetzung und Struktur der Membran bestimmen deren Festigkeit und Widerstandsfähigkeit und sind so für die Stabilität einer Emulsion unter den verschiedensten Bedingungen der Be- und Verarbeitung entscheidend. Als Modellfall einer idealen Membran bietet sich die der MilCHFettkügelchen dar. Sie weist außer mechanischer Festigkeit einen durch negative Ladung der Kügelchen elektrischen Schutz auf (150). Die Fettkügelchen sind von 3 Schichten umgeben: Einer inneren dünnen, die aus Protein besteht und der Cytoplasmamembran BARGMANN'S (zit. nach HAUBOLD (110)) entspricht, einer mittleren perlschnurartigen aus Phospholipoiden und einer äußeren breiten proteinhaltigen, die das SCHARDINGER-Enzym enthält (150).

Membranprotein und Phospholipide sind zu einem Lipoproteidkomplex vereinigt. Lipide können in Ionenform als Fettsäuren, Phospholipide oder elektroneutral als Glyceride, Cholesterin und dessen Ester vorliegen.

Allen biologischen Membranen scheint ein gemeinsames Bauprinzip zugrunde zu

liegen: Ein System von Lipoidmolekülen, die senkrecht auf lamellenartig angeordneten Schichten gespreiteter Proteinmoleküle stehen, wobei die hydrophilen Gruppen der Lipoide den hydrophilen Seitenketten der Proteine zugewandt sind (150). Der Eiweißanteil des Lipoproteidkomplexes ist zur wässrigen Phase hin orientiert. In ihm herrschen hydrophile Seitenketten vor, wobei diejenigen mit ionogenen Endgruppen überwiegen. Hier wiederum sind die mit saurem Charakter in der Überzahl (266).

Die Charakteristika der Proteinschicht auf den MilCHFettkügelchen sind typisch für das allgemeine Verhalten der Proteine an O/W-Grenzflächen. Die in wässriger Lösung kompakten Partikel spreiten auseinander sobald sie in den Bereich einer Grenzfläche gelangen (205). Bei der Entfaltung der Proteine werden eine Reihe von Bindungen zwischen den Polypeptidketten gelöst (150).

In den entfalteten Ketten orientieren sich die lipophilen Seitengruppen im wesentlichen zur Fett- oder Gasphase hin, wie sich auch die hydrophilen Gruppen zur wässrigen Phase hin ausrichten (262). Das Entknäueln von Proteinmolekülen ist stets mit einer Löslichkeitsabnahme verbunden, was auch als Oberflächendenaturierung bezeichnet wird (2, 150, 171). Die adsorbierte Eiweißmenge, ihre qualitative Zusammensetzung wie auch die Filmstärke hängen sowohl von den gegebenen Bedingungen wie pH-Wert, Ionenstärke usw. als auch von der Natur der Grenzfläche ab. Im Bereich des I.P. haben Proteinfilme maximale Zähigkeit und Festigkeit. An der Grenzfläche Öl/wässrige Eiweißlösung findet im Gegensatz zu Schäumen eine starke Oberflächendenaturierung statt. Jedes Öltröpfchen ist mit einer dünnen elastischen Haut bedeckt und die Emulsion auf diese Weise stabil (2).

Das gebundene Wasser in der Membran befindet sich wahrscheinlich zwischen den hydrophilen Gruppen der Phospholipoide und denen des Eiweißes (150). Eine solche hydratisierte Schicht ist vermutlich für die stabile Orientierung und dichte Lagerung der Lipoide wichtig. Wird das Hydratwasser durch konkurrierende Wirkung anderer quellfähiger Stoffe entzogen -in Biskuitmassen z. B. durch Gluten (172)- erfolgt eine Demulgierung.

Eine kritische Prüfung der Anwendungsmöglichkeiten "synthetischer" nichtionogener Emulgatoren bei der Brühwurstherstellung findet man bei MEYER, BROWN, GILTNER und GUINN (201). "Brätemulsionen" wurden Stabilitätstesten bei An-

wesenheit folgender, die ganze HLB-Skala überdeckender Emulgatoren unterzogen:

Mono- und Diglyceride, acetylierte Mono- und Diglyceride, Weinsäure-Diacetatester von Monoglyceriden, Polyoxyäthylensorbitanmonooleat.

Alle Emulgatoren beeinflussten die Emulsionen im Vergleich zu den Kontrollen negativ. Die hydrophileren Tenside erwiesen sich dabei noch ungünstiger als die lipophilen. Mit höheren Emulgatorkonzentrationen wurden generell höhere Fettabscheidungen erzielt. Die Demulgierung war umso ausgeprägter, je länger die Tenside Gelegenheit hatten mit den anderen Konstituenten in Wechselwirkung zu treten. Wurden die Emulgatoren in der Endphase des Emulgiervorganges zugegeben, resultierten bessere Emulsionen. Keine erreichte jedoch die Qualität der Kontrollen.

3 EIGENE UNTERSUCHUNGEN

- 3,1 Grenzflächenverhalten von Muskel- und Leberextrakten in Gegenwart von Öl und Monoglyceridlösungen
- 3,11 Material und Methodik
- 3,111 Meßtechnik

Die zur Bestimmung der Ober- und Grenzflächenspannung gebrauchte Apparatur war das Interfacial-Tensiometer nach LECOMTE DE NOÛY. Es beruht auf dem Prinzip der Ringabreißmethoden. Das Instrument wird vor der Messung gegen Wasser auf den Wert von 73 dyn/cm bei 18° C geeicht. Ein Platinring von 6 cm Umfang wird durch Anheben des Tisches vorsichtig in die Oberfläche der zu testenden Lösung gebracht. Mit Hilfe einer Torsionswaage wird die Kraft gemessen, die erforderlich ist, ihn von der Oberfläche zu entfernen. Sie geht kurz vor der Abreißung durch ein Maximum. Die Oberflächenspannung wird auf 0,1 dyn/cm genau in dem Moment abgelesen, in dem der Flüssigkeitsfilm zerreißt. Bei der Messung der Grenzflächenspannung taucht der Ring zunächst in die Lösung der spezifisch schwereren Substanz ein. Durch eine langsame Zugabe der hydrophoben Substanz -hier stets 10 ml- wird die wässrige Flüssigkeit und die Ringebene überschichtet. Bei der Vergrößerung der Phasengrenzfläche muß ein Widerstand überwunden werden, der der vorhandenen Grenzflächenspannung proportional ist. Die Messungen wurden bei 22[±] 1° C durchgeführt.

Zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse ist bei den Messungen auf folgende Punkte zu achten:

1. Absolute Sauberkeit des Ringes und des Meßgerätes. Entsprechende Angaben hierzu finden sich bei LORENZ (184).
2. Richtige Stellung des Platinringes. Die Ringfläche muß plan zur Ober- bzw. Grenzfläche sein.

Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes nimmt oft längere Zeit in Anspruch (175). Zur Ermittlung vergleichbarer Werte wurden im Hinblick auf mögliche lagerungsbedingte Veränderungen der Eiweißpräparate (Herstellung s. 3,112) die Einstellungszeiten bei Messungen der Grenzflächenspannung auf 10 Minuten, bei Messungen der Oberflächenspannung auf 7 Minuten festgelegt. Wiederholt angestellte Messungen nach längeren Wartezeiten (bis 30 Minuten)

erwiesen die oben angegebenen Einstellungszeiten als genügend lang. Die Messungen wurden im Abstand von 5 Minuten zweimal wiederholt und aus diesen Werten unter der Voraussetzung, daß die Differenz unter 0,3 dyn/cm lag, der Durchschnittswert ermittelt.

3.112 Gewinnung der Muskeleiweißkörper

Sie erfolgten nach LENZ (178), der die von BATE-SMITH, DUBUISSON, WEBER, HASSELBACH und SCHNEIDER u. a. entwickelten Muskelextraktionsmethoden besprochen hat. Zur Erzielung größerer Actomyosinmengen wurde schlachtwar-mes Bullenfleisch extrahiert. Die Oberschale junger Bullen wurde innerhalb einer Stunde p. m. in die Tiefkühltruhe gebracht, nach Abkühlen von Fascien und Fett befreit und zweimal durch den mit Trockeneis vorgekühlten Wolf gedreht. Innerhalb von 4 Stunden p. m. wurde das gewolfte Fleisch mit der Extraktions-flüssigkeit zusammengebracht.

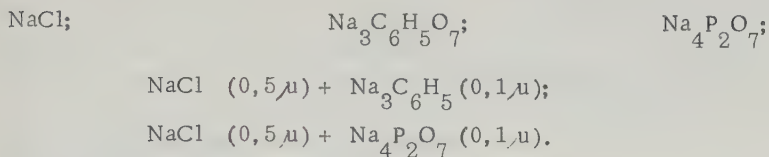
Zur Extraktion der wasserlöslichen Sarkoplasmaproteine wurde ein Teil des Flei-sches mit der 5-fachen Menge destillierten Wassers versetzt, durch Schütteln wiederholt fein verteilt und über Nacht bei Kühlschranktemperatur stehen gelas-sen. Der unlösliche Teil wurde abzentrifugiert und die Myogenfraktion durch Niederschlagen mit Ammoniumsulfat gewonnen.

Zur Bereitung von Actomyosin wurde das gewolfte Fleisch mit der 5-fachen Men-ge gekühlter WEBER'scher Lösung (0,5 mol KCL; 0,04 mol NaHCO_3 und 0,1 mol Na_2CO_3 ; = 0,6 μ) aufgeschüttelt und ebenfalls für 24 Stunden in den Kühlschrank verbracht. Hierauf wurde der Mischung zur Viskositäterniedrigung nochmals WEBER'sche Lösung zugegeben. Das Zentrifugieren geschah für 10 Minuten bei 4° C und 10 000 U/Min. Im Zentrifugat wurde durch Zusatz von destilliertem Wasser die Ionenstärke bis zur Löslichkeitsgrenze des Actomyosins erniedrigt. Mehrmaliges Waschen mit destilliertem Wasser und anschließendes hochtouriges Abzentrifugieren entfernten wasserlöslichen Verunreinigungen bzw. konzentrier-ten das Actomyosin.

Nach Gewinnung der wasser- bzw. salzlöslichen Muskelproteine wurde unverzüg-lich der KJELDAHL-Stickstoff bestimmt und der Eiweißgehalt errechnet.

Mit verschiedenen Salzlösungen wurden 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 und 1%ige Acto-myosinlösungen hergestellt. Die Ionenstärke der Salzlösungen betrug in allen Fällen 0,6 μ .

Folgende Lösungen gelangten zur Anwendung:



Citrat- und Pyrophosphatlösungen wurden mit Zitronen- bzw. Diphosphorsäure gleicher Ionenstärke auf pH 6 und pH 7 eingestellt, die Kochsalzlösungen und die kochsalzenthaltenden Lösungsgemische mit entsprechenden HCl- bzw. NaOH-Lösungen.

Das Myogen wurde in Wasser bzw. in Kochsalz-, Citrat- und Pyrophosphatlösungen von 0,6 μ gelöst.

Die in Schliffkölbchen verbrachten Eiweißlösungen wurden nicht länger als 3 Tage nach der Herstellung bei Kühlschranktemperatur aufbewahrt.

3.113 Herstellung verschiedener Schweineleberextrakte

3.113 1 Allgemeines

Die chemische Zusammensetzung von Schweine- und Kalbsleber (ca 19% Proteine ; 5,3% Lipide, davon 1% Neutralfette) läßt vermuten, daß der Lipidfraktion bei den Grenzflächenvorgängen in der Leberwurstfabrikation besondere Bedeutung zukommt. Die Lipide bestehen zum größten Teil aus Phosphatiden. Von den oben angegebenen 5,3% entfallen nur etwa 0,4% auf Cholesterin und Cholesterinester (265).

Etwa 40% der in den Leberzellen enthaltenen Proteinmenge sind im flüssigen Teil des Zellprotoplasmas enthalten, je 20 bis 25% entfallen auf Mitochondrien und Zellkerne und etwa 12% auf die Fraktion der Mikrosomen. Weil in der Leber ein Aminosäurepool existiert, der unter anderem für die Neubildung der Proteine des Blutplasmas zuständig ist, sind die Leberproteine nicht nur durch NaCl-Lösung, sondern teilweise auch durch Wasser extrahierbar.

Diese Versuche sollten zur Abschätzung der bei der Leberwurstherstellung gegebenen Verhältnisse dienen; die Verwendung verschiedener roher Leberextrakte

sollte außerdem auch eine Orientierung über die Grenzflächenaktivität verschiedener Stoffklassen ermöglichen.

3.113 2 Herstellung wässriger Leberextrakte

Ein Tag alte Schweineleber wurde nach säuberlichem Ausschneiden der größeren Gallengänge 2 mal durch den Handwolf gedreht. 1 kg des Gewebestreus wurde mit 1,5 l destilliertem Wasser versetzt und bei 4° C 12 Stunden extrahiert. Das Unlösliche wurde durch mehrmalige Filtration entfernt. Im Filtrat wurde der Gesamt-N und Rest-N bestimmt. Durch Zentrifugieren des Filtrates über 15 Minuten bei 4° C und 16 000 U/Min. erfolgte eine Konzentrierung der schwereren Proteine. Auch in diesen wurde der Gesamt-N und Rest-N ermittelt.

3.113 3 Herstellung salzlöslicher Leberextrakte

Anstelle von destilliertem Wasser wurde 0,6 u starke NaCl-Lösung zur Extraktion der salzlöslichen Proteine verwendet. Unlösliches wurde durch Zentrifugieren für 5 Minuten bei 9000 U/Min. und 4° C abgetrennt. Die Bestimmung des Gesamt-N und Rest-N schloß sich an.

3.113 4 Konzentrierung der Extrakte

Der wässrige und salzlösliche Leberextrakt wurde durch Gefriertrocknung konzentriert. In beiden Konzentraten wurde wiederum der Gesamt-N und Rest-N ermittelt.

3.113 5 Herstellung des Leberlipoidextraktes

1/2 kg zerkleinerte Leber wurde mit 500 ml Diäthyläther 1 Stunde extrahiert. Vom Filtrat wurde der Äther im Vakuum bei ca 50° C abdestilliert. Der Phosphatidgehalt wurde über eine Phosphorbestimmung nach dem Verfahren von TAYLOR und MILLER (zit. nach GRAU (76)) ermittelt. Da Lecithin, Cephalin und Sphingomyelin, welche den Hauptteil der in Organen vorkommenden Phosphatide ausmachen, etwa 4% Phosphor enthalten, läßt sich aus dem gefundenen Lipoidphosphor-Gehalt durch Multiplikation mit 25 der Phosphatid-Gehalt errechnen (143).

3.114 Hydrophober Grenzflächenpartner

Erdnußöl einer Charge diente als hydrophobe Phase, in der auch das Monoglycerid gelöst wurde. Von den acidimetrischen Kennzahlen wurde die Säure- und Verseifungszahl, von den enometrischen die Jodzahl nach HANUS ermittelt. Die Bestimmung der beiden ersten Kennzahlen erfolgte nach den bei KAUFMANN (143) abgedruckten DFG-Einheitsmethoden.

3.115 Monoglyceridpräparat

Als Monoglyceridpräparat wurde das molekulardestillierte Produkt Typ 105 der Eastman Kodak Company, Rochester/USA, verwendet. Von ihm wurde die Jodzahl nach HANUS, der 1-Monoglycerid- und Glyceringehalt mit der Methode von POHLE und MEHLENBACHER (229) bestimmt und mit den deklarierten Werten verglichen.

Das Monoglycerid wurde durch Erwärmen über seinen Klarschmelzpunkt im Öl gelöst. Folgende Konzentrationen wurde hergestellt: 0,001%, 0,05%, 0,1%, 0,15% und 0,2%.

Zur Vermeidung einer Hitzedenaturierung der Eiweißlösungen mußte das Grenzflächensystem bei Zimmertemperatur untersucht werden. Dazu wurden die Monoglyceridlösungen nach ihrer Bereitung unter fließendem Wasser abgekühlt. Auf Grund des Unterkühlungsphänomens blieben die Lösungen je nach Konzentration 1 bis 2 Stunden klar. Bei Auftreten der ersten Trübungsspuren wurden die auskristallisierenden Monoglyceride erneut gelöst.

3.12 Ergebnisse

3.121 Kennzahlen des Erdnußöls

Die Durchschnittswerte aus 3 Analysen betrugen:

SZ 0,28; JZ 91,5; VZ 190,7.

Nach SIETZ (247) sind diese Werte für ein gutes Erdnußöl charakteristisch.

3.122 Charakterisierung des Monoglycerides

Die Analyse des Präparates ergab folgende Durchschnittswerte:

1-Monoglyceride:	92,9%
Glycerin:	1,42%
JZ:	0,22%

Das Präparat war wie folgt deklariert:

Monoestergehalt:	90%	(Minimum)
VZ	163	
JZ	3	(Maximum)
Freier Fettsäure-Gehalt:	2,5%	(Maximum)
Glyceringehalt:	1,5%	(Maximum)
Spez. Gewicht:	0,91	bei 90° C
Trübungspunkt:	66° C	
Klarschmelzpunkt:	73° C	

3.123 Siehe Tabellen 1 bis 17

Tabelle 1: Grenzflächenspannung verschiedener Salzlösungen (0,6%) gegen Erdnußöl
Monoglyceridlösungen in dyn/cm

	Aqua bidest.	NaCl		NaCitrat		NaPyrophosphat	
		6	7	6	7	6	7
pH-Wert d. Salzlösungen	7,0						
Oberfl. Sp. d. Salzlösungen	72,6	74,3	74,0	73,6	73,3	73,4	72,3
Erdnußöl	25,9	25,9	24,6	25,4	24,2	24,6	23,9
MG 0,001%	25,8	25,9	24,6	25,3	24,1	24,5	23,8
MG 0,05%	23,0	22,7	21,6	22,5	21,1	21,6	20,4
MG 0,1%	20,3	19,8	19,6	19,6	18,6	18,8	18,4
MG 0,15%	18,7	17,2	16,7	16,5	16,0	16,1	15,7
MG 0,2%	15,8	13,8	13,7	13,2	12,0	13,1	12,4

MG = Monoglycerid

Tabelle 3: Grenzflächenspannung von NaCitrat/Actomyosin-Lösungen (= A. M.) gegen Erdnußöl und Monoglyceridlösungen in dyn/cm

pH-Wert d. Salzlösungen	A. M.		A. M.		A. M.		A. M.		A. M.	
	6	7	6	7	6	7	6	7	6	7
pH-Wert d. A. M. - Lösungen	6,0	6,96	6,0	6,97	6,0	7,0	6,0	7,0	6,05	7,0
Oberfl. Sp. d. A. M. - Lösungen	63,4	61,6	60,2	59,0	57,7	55,7	53,7	50,9	52,4	50,7
Erdnußöl	18,5	17,8	17,4	16,5	16,4	15,9	15,3	14,7	15,6	15,5
MG 0,001%	16,0	15,7	14,9	14,9	14,7	14,5	13,9	14,5	13,5	15,0
MG 0,05%	14,9	15,3	14,1	14,2	13,4	13,5	12,7	12,2	13,2	13,3
MG 0,1%	13,6	14,6	13,4	13,1	12,7	12,6	11,9	12,0	13,0	12,6
MG 0,15%	14,5	13,4	14,3	11,8	13,5	11,6	13,7	11,5	12,5	12,0
MG 0,2%	12,8	9,8	12,9	8,8	10,5	9,1	9,8	8,5	10,0	8,9

Tabelle 5: Grenzflächenspannung von NaCl-NaCitrat/Actomyosin-Lösungen (= A. M.) gegen Erdnußöl und Monoglyceridlösungen in dyn/cm

	A. M.		A. M.		A. M.		A. M.		A. M.		A. M.
	0, 01%	0, 05%	0, 1%	0, 5%	1%		0, 01%	0, 05%	0, 1%	0, 5%	1%
pH-Wert d. Salzlösungen	6	7	6	7	7	6	7	6	7	6	7
pH-Wert d. A. M. -Lösungen	6, 0	6, 94	6, 0	6, 95	6, 0	6, 9	6, 12	6, 85	6, 22	6, 8	
Oberfl. Sp. d. A. M. -Lösungen	62, 3	62, 0	58, 9	60, 0	58, 7	59, 1	57, 4	58, 2	59, 4	57, 9	
Erdnußöl	18, 5	18, 5	18, 0	17, 5	18, 1	17, 3	17, 8	17, 2	18, 1	17, 3	
MG 0, 001%	18, 4	18, 4	17, 9	17, 5	18, 0	17, 2	16, 9	16, 2	18, 1	17, 3	
MG 0, 05%	17, 4	17, 2	17, 2	16, 7	17, 0	16, 5	15, 3	15, 2	16, 9	16, 2	
MG 0, 1%	16, 7	15, 8	16, 6	15, 5	16, 3	15, 3	13, 5	11, 5	14, 2	15, 3	
MG 0, 15%	14, 6	13, 8	14, 2	12, 5	13, 8	11, 7	11, 2	8, 2	13, 4	12, 3	
MG 0, 2%	13, 8	10, 6	13, 6	8, 7	13, 5	8, 5	11, 2	8, 2	9, 1	8, 6	

Tabelle 6: Grenzflächenspannung von NaCl-NaPyrophosphat/Actomyosin-Lösungen (= A. M.) gegen Erdnußöl und Monoglyceridlösungen in dyn/cm

pH-Wert d. Salzlösungen	6	7	6	7	6	7	6	7	A. M. 0,1%	A. M. 0,5%	A. M. 1%
pH-Wert d. A. M. -Lösungen	5,96	7,15	5,97	7,15	5,98	7,15	6,10	7,15	6,15	7,17	
Oberfl. Sp. d. A. M. -Lösungen	62,7	62,4	58,8	58,5	58,1	57,6	57,5	57,1	56,5	58,7	
Erdnußöl	18,9	18,5	18,0	17,5	17,7	16,9	17,6	17,6	17,8	18,4	
MG 0,001%	18,7	18,2	18,0	17,3	17,9	16,9	17,5	17,5	17,8	18,3	
MG 0,05%	17,5	16,8	17,1	16,1	17,0	15,9	16,8	15,8	16,4	17,5	
MG 0,1%	16,6	15,8	16,4	15,2	16,5	15,1	16,0	14,8	15,9	15,4	
MG 0,15%	14,8	14,2	14,7	12,4	14,7	12,5	13,5	12,2	13,6	10,8	
MG 0,2%	11,1	9,5	10,8	8,9	10,3	9,0	9,4	7,7	10,2	7,6	

Tabelle 7: Grenzflächenspannung von wässrigen Myogenlösungen gegen Erdnußöl und Monoglyceridlösungen in dyn/cm

	Myogen 0,1%	Myogen 0,2%	Myogen 0,375%	Myogen 0,5%
pH Werte d. Myogenlösg.	5,6	5,9	5,6	5,7
Oberfl. Sp. d. Myogenlösg.	49,5	45,5	37,1	34,0
Erdnußöl	14,1	13,6	12,9	11,2
MG 0,001%	18,0	16,5	14,1	11,5
MG 0,05%	16,7	15,8	13,6	11,5
MG 0,1%	15,9	14,5	14,0	10,4
MG 0,15%	11,9	10,6	10,5	10,2
MG 0,2%	10,5	9,9	8,2	7,9

Tabelle 8: Grenzflächenspannung von NaCl/Myogen-Lösungen gegen Erdnußöl und Monoglyceridlösungen in dyn/cm

	Myogen 0,1%		Myogen 0,2%		Myogen 0,5%	
pH-Wert d. NaCl-Lösg.	6	7	6	7	6	7
pH-Wert d. Myogenlösg.	6,3	6,45	6,2	6,35	6,25	6,35
Oberfl. Sp. d. Myogenlösg.	47,2	49,6	44,0	44,5	42,8	43,5
Erdnußöl	12,1	12,5	8,9	10,4	10,0	9,8
MG 0,001%	12,2	14,4	9,8	13,5	12,0	12,8
MG 0,05%	13,2	13,4	13,3	11,8	12,3	10,4
MG 0,1%	9,3	12,7	11,9	11,2	11,0	10,2
MG 0,15%	9,0	11,0	9,7	9,6	9,8	9,4
MG 0,2%	10,5	10,8	9,4	8,7	8,3	7,8

Tabelle 9: Grenzflächenspannung von NaCitrat/Myogen-Lösungen gegen Erdnußöl und Monoglyceridlösungen in dyn/cm

	Myogen 0,1%		Myogen 0,2%		Myogen 0,5%	
pH-Wert d. Citratlösg.	6	7	6	7	6	7
pH-Wert d Myogenlösg.	5,9	6,95	5,95	6,92	5,9	7,0
Oberfl. Sp. d. Myogenlösg.	45,7	43,2	42,7	41,1	39,0	37,2
Erdnußöl	7,8	8,4	7,0	6,5	5,6	5,6
MG 0,001%	8,0	7,7	7,1	6,3	5,6	5,5
MG 0,05%	7,3	7,3	6,6	5,8	5,2	5,2
MG 0,1%	7,0	7,2	6,2	5,7	5,0	5,1
MG 0,15%	6,9	6,9	6,0	5,5	4,8	4,9
MG 0,2%	6,8	6,7	5,8	5,2	4,6	3,6

Tabelle 10: Grenzflächenspannung von NaPyrophosphat/Myogen-Lösungen gegen Erdnußöl und Monoglyceridlösungen in dyn/cm

	Myogen 0,1%		Myogen 0,2%		Myogen 0,5%	
pH-Wert d. Pyroph. Lösg.	6	7	6	7	6	7
pH-Wert d. Myogenlösg.	6,0	6,98	5,98	6,98	5,97	5,93
Oberfl. Sp. d. Myogenlösg.	39,5	39,3	39,2	38,8	35,6	35,3
Erdnußöl	8,6	7,9	8,0	7,2	6,5	6,3
MG 0,001%	8,5	7,8	7,5	7,0	6,4	6,2
MG 0,05%	8,3	7,5	7,2	6,7	6,3	5,7
MG 0,1%	7,5	7,4	6,4	6,3	6,1	5,4
MG 0,15%	7,3	7,2	6,1	5,8	5,7	5,1
MG 0,2%	7,1	6,7	5,8	5,5	5,4	4,6

Tabelle 11: N-Analyse verschiedener Leberextrakte

	Gesamt-N %	Rest-N %	Eiw. -N %	Eiweiß %
Wässriger Extrakt	1,03	0,18	0,85	5,31
Salzlöslicher Extrakt	0,67	0,18	0,50	3,11
Durch Zentrifug. konzentrierter wässr. Extrakt	1,43	0,21	1,22	7,61
Gefriergetrockn. wässr. Extrakt	9,92	0,94	8,98	56,14
Gefriergetrockn. salzlösl. Extrakt	7,14	1,40	5,74	35,87

Tabelle 12: Phosphatidgehalt des Lipoidextraktes:

29,03%

Tabelle 13: Ober- und Grenzflächenspannung des wässrigen Leberextraktes gegen Erdnußöl und Monoglyceridlösungen bei An- und Abwesenheit von Leberlipoiden in dyn/cm

Oberfl. Sp. d. wässr. Extraktes	Erdnußöl	MG 0,05%	MG 0,1%	MG 0,2%
27,0	5,3	3,9	3,7	3,3
Zusatz von 0,5% Leberlipoiden	1,7	1,6	1,6	1,6
pH-Wert des wässrigen Extraktes:	5,55			

Tabelle 14: Ober- und Grenzflächenspannung des salzlöslichen Leberextraktes gegen Erdnußöl und Monoglyceridlösungen bei An- und Abwesenheit von Leberlipoiden in dyn/cm

Oberfl. Sp. d. salzl. Extraktes	Erdnußöl	MG 0,05%	MG 0,1%	MG 0,2%
44,4	8,3	7,4	6,8	6,6
Zusatz von 0,5% Leberlipoiden	1,8	1,8	1,7	1,7
pH-Wert des salzlöslichen Extraktes:	6,0			

Tabelle 15: Grenzflächenspannung wasserlöslicher Leberproteine gegen Erdnußöl und Monoglyceridlösungen bei An- und Abwesenheit von Leberlipoiden in dyn/cm

	Eiweiß 0,1%	Eiweiß 0,2%	Eiweiß 0,5%
pH-Wert d. Eiweißlösung	6,0	5,4	4,9
Oberfl. Sp. d. Eiweißlösung	53,6	52,1	48,1
Erdnußöl	15,3	14,2	12,4
MG 0,05%	13,9	13,2	11,3
MG 0,1%	13,2	12,8	11,0
MG 0,2%	12,7	12,3	10,7
Erdnußöl + 1% Leberlipide	1,8	1,7	1,7
Erdnußöl + 0,5% Leberlipide	2,3	2,1	1,8
MG 0,05% + 0,5% Leberlipide	2,4	2,2	1,6
MG 0,1% + 0,5% Leberlipide	2,2	1,8	1,6
MG 0,2% + 0,5% Leberlipide	1,9	1,6	1,6

Tabelle 16: Grenzflächenspannung gefriergetrockneter, wasserlöslicher Leberproteine gegen Erdnußöl und Monoglyceridlösungen bei An- und Abwesenheit von Leberlipoiden in dyn/cm

	Eiweiß 0,1%	Eiweiß 0,2%	Eiweiß 0,5%
pH-Wert d. Eiweißlösung	5,95	6,0	6,2
Oberfl. Sp. d. Eiweißlösung	41,3	37,5	33,9
Erdnußöl	11,6	9,5	6,7
MG 0,05%	11,5	8,5	6,6
MG 0,1%	10,6	8,4	6,4
MG 0,2%	9,9	7,7	3,8
Erdnußöl + 1% Leberlipoid	1,7	1,8	1,7
Erdnußöl + 0,5% Leberlipoid	1,9	1,9	2,0
MG 0,05% + 0,5% Leberlipoid	1,9	1,9	1,9
MG 0,1% : 0,5% Leberlipoid	1,9	1,9	1,7
MG 0,2% + 0,5% Leberlipoid	1,6	1,7	1,5

Tabelle 17: Grenzflächenspannung gefriergetrockneter salzlöslicher Leberproteine gegen Erdnußöl und Monoglyceridlösungen bei An- und Abwesenheit von Leberlipoiden in dyn/cm

	Eiweiß 0,1%	Eiweiß 0,2%	Eiweiß 0,5%
pH-Wert d. Eiweißlösung	5,7	5,65	5,65
Oberfl. Sp. d. Eiweißlösung	44,3	42,8	40,5
Erdnußöl	13,5	13,2	9,5
MG 0,05%	12,8	12,7	9,5
MG 0,1%	11,8	10,7	9,0
MG 0,2%	11,0	9,5	8,5
Erdnußöl + 1% Leberlipoid	2,0	1,6	1,6
Erdnußöl + 0,5% Leberlipoid	2,2	1,8	1,8
MG 0,05% + 0,5% Leberlipoid	1,9	1,8	1,7
MG 0,1% + 0,5% Leberlipoid	1,8	1,8	1,7
MG 0,2% + 0,5% Leberlipoid	1,7	1,6	1,5

- Tab. 1: Die Anwesenheit von Salzen erniedrigt die Grenzflächenspannung. Mit steigender Monoglyceridkonzentration fällt sie in allen 4 Systemen linear ab. Pyrophosphat wirkt am günstigsten, dann folgen Citrat und NaCl. Die Salzlösungen mit pH 7 weisen geringere Tensionswerte auf als die mit pH 6. 0,2% Monoglyceride erniedrigen die Grenzflächenspannung gegenüber Wasser um 10,1 dyn/cm (von 25,9 auf 15,8 dyn/cm), gegenüber den Salzlösungen um 10 bis 12 dyn/cm (von 23,9 bis 25,9 auf Werte zwischen 12,0 und 13,8 dyn/cm). Die Oberflächenspannung sämtlicher Salzlösungen ist bei beiden pH-Werten größer als die von destilliertem Wasser.
- Tab. 2: Bei höheren pH-Werten ist die Oberflächenspannung der Actomyosinlösungen geringer. Für die Grenzflächenspannungen lassen sich keine Anzeichen einer signifikanten pH-Abhängigkeit erkennen. Das Pufferungsvermögen des Actomyosins verschiebt den pH-Wert der eingestellten Kochsalzlösungen nach oben bzw. nach unten. Innerhalb der Kolonnen nimmt die Grenzflächenspannung mit steigenden Monoglyceridmengen ab, ebenso in den Reihen bis zur Eiweißkonzentration von 0,5%. Zwischen 0,5 und 1% fällt ein Anstieg der Grenzflächenspannung auf. Ein Vergleich der Reihen "Erdnußöl" und "0,2% Monoglycerid" ergibt für letztere einen durchschnittlichen Abfall der Werte um 5 bis 6 dyn/cm. Die niedersten erzielten Tensionswerte liegen um 10,0 dyn/cm.
- Tab. 3: In ihr findet die pH-Abhängigkeit der Ober- und Grenzflächenspannung einen deutlicheren Ausdruck als in der vorigen Tabelle. Ursächlich hängt damit zusammen, daß das Pufferniveau der Citratlösung nach Actomyosinzusatz konstant bleibt. pH-Werte im Neutralbereich bewirken einen stärkeren Abfall der Grenzflächenspannung. Dieselbe Tendenz ist für die Oberflächenspannung wahrzunehmen. Steigende Monoglyceridkonzentrationen lassen in den Kolonnen eine progressive Senkung der Grenzflächenspannung erkennen. Für ein und dieselbe Monoglyceridkonzentration tritt zwischen 0,5 und 1% Actomyosin jedoch wiederum ein gewisser Anstieg der Grenzflächenspannung auf. Die günstigsten Werte liegen um 9,0 dyn/cm, sofern die Eiweißlösungen einen pH-Wert von 7,0 aufweisen.

Tab. 4: Hinsichtlich der pH-Abhängigkeit der Ober- und Grenzflächenspannung siehe Besprechung der vorigen Tabelle. Wie dort entsprechen auch hier die pH-Werte der Eiweißlösungen denen der eingestellten Salzlösungen. Für die Tendenzen in Kolonnen und Reihen gilt das für die vorige Tabelle Gesagte.

Tab. 5: Besprechung siehe vorige Tabelle.

Tab. 6: Besprechung siehe vorige Tabelle.

Für die Eiweißlösungen in Tabelle 2 und 3 wurde das gleiche Actomyosin verwendet, ebenso für diejenigen in Tabelle 4, 5 und 6.

Tab. 7: Das Monoglycerid scheint in niederen Konzentrationen die Grenzflächenspannung zu erhöhen. Mit zunehmender Monoglyceridkonzentration nimmt sie dagegen wiederum stetig ab. 0,2% Monoglycerid erniedrigt sie in allen 4 Systemen gegenüber Erdnußöl um durchschnittlich 3,7 dyn/cm.

Tab. 8: Auch hier sind Erhöhungen der Grenzflächenspannung beim Vorliegen geringster Monoglyceridkonzentrationen ersichtlich. Analog den Ergebnissen der Tabellen 2 bis 6 liegt auch hier die Tendenz vor, daß bei höheren pH-Werten größere Grenzflächenaktivität zu beobachten ist. Die Erniedrigung der Grenzflächenspannungen durch 0,2% Monoglyceride gegenüber Erdnußöl ist allgemein nicht so stark wie in der vorigen Tabelle.

Tab. 9: Für ihre Werte gelten im wesentlichen die Ausführungen zu Tabelle 8. Die Meßwerte liegen aber allgemein unter denen in Tabelle 7 und 8.

Tab. 10: Hier gilt das zu den Tabellen 8 und 9 Gesagte.

Das Myogen für die Eiweißlösungen in Tabelle 7 und 8 stammte aus einer anderen Präparation als das für die Tabellen 9 und 10. Deshalb lassen sich die erhaltenen Werte nicht ohne weiteres miteinander vergleichen.

Tab. 11: Sie gibt Aufschluß über den Eiweißgehalt verschiedener und verschiedener behandelter Leberextrakte.

Tab. 12: Der Leberlipoidextrakt enthält rund 29% Phosphatide.

Tab. 13: Die Ober- und Grenzflächenspannungen des rohen wässrigen Leberextraktes liegen bei sehr niedrigen Werten. 0,2% Monoglyceride erniedrigen die Grenzflächentension gegenüber Erdnußöl noch um rund 2 dyn/cm. Werden diesem und den Monoglyceridlösungen jedoch 0,5% Leberlipide zugesetzt, so ist bei der beträchtlichen grenzflächenaktiven Wirkung dieser Lipide durch Monoglyceride keine weitere signifikante Erniedrigung der Grenzflächenspannung mehr zu erzielen.

Tab. 14: Für sie gilt das in der vorigen Tabelle Gesagte.

Tab. 15; 16, 17: Die Werte in diesen Tabellen beweisen im einzelnen die außerordentliche Grenzflächenaktivität der Leberlipide. Während die Anwesenheit von 0,2% Monoglyceriden im Erdnußöl insgesamt eine durchschnittliche Senkung der Grenzflächenspannung um 2 bis 3 dyn/cm bewirkt, ist die durch Leberlipide verursachte wesentlich größer. 1% Leberlipide im Erdnußöl erniedrigen die Grenzflächenspannung z. B. in der linken Kolonne um ca 14 dyn/cm, in der rechten, eiweißreichsten um ca 10 dyn/cm (Tab. 15). Sind Leberlipide in der Ölphase zugegen, haben zugesetzte Monoglyceride nur noch eine geringe die Grenzflächenspannung erniedrigende Wirkung.

3.2 Emulsionsversuche

3.21 Material und Methodik

Die Apparatur bestand aus einer Starmix-Rührschüssel mit Schlagbesen. Die Emulsionsmenge betrug stets 200 g, wobei mit steigendem Ölzusatz die Menge der Eiweißlösung entsprechend verringert wurde. Zur Herstellung letzterer wurde 1% Actomyosin in 3%iger NaCl-Lösung gelöst.

Zwei Versuchsreihen wurden durchgeführt: In Reihe A wurde die Ölphase vorgelegt und binnen einer halben Minute nach Anschalten des Rührwerks mit der Eiweißlösung auf 200 g aufgefüllt. In Reihe B ist umgekehrt verfahren worden. In beiden Reihen wurden neben Erdnußöl auch darin gelöste Monoglyceride (0,5%) verwendet. Die Versuche für die Reihen A und B sind mit jeweils ver-

schiedenem Ausgangsmaterial zweimal durchgeführt worden. Die Emulsionen wurden im Becherglas grobsinnlich, im Hinblick auf Teilchengröße und Öltröpfchenverteilung mikroskopisch, zur Bestimmung des Emulsionstyps nach der Indikatormethode von WINTER (zit. nach QUAEDVLIEG (232)) sowie auf Stabilität nach Erhitzen auf 70°C für 30 Minuten bzw. nach Kühlschrank-Lagerung von ca 24 Stunden untersucht.

3.22 Ergebnisse siehe Tabellen 18 und 19.

3.23 Besprechung der Ergebnisse

In Reihe A erzielte man bereits mit 30% Öl eine Gerinnung der zulaufenden Eiweißlösung, während bei Vorlage des monoglyceridhaltigen Öles eine Gerinnung erst bei 50% eintrat.

Die mikroskopische Prüfung ergab für die monoglyceridhaltigen Emulsionen eine Neigung zur Koaleszenz der Öltröpfchen, die sich bei der Bestimmung des Emulsionstyps in einer Inversion in den W/O-Typ äußerte.

Wurden in Reihe B umgekehrt die Eiweißlösungen vorgelegt und das Öl kontinuierlich innerhalb einer halben Minute eingearbeitet, resultierten mikroskopisch gleichmäßigere, sogar bei Lagerung über 8 Tage stabile Emulsionen. Die Hitze-koagulation in einem 70°C heißen Wasserbad führte bei der 65% Öl enthaltenen Emulsion zu einer gleichmäßigen wabenartigen Verfestigung des Eiweißgerüsts ohne Wasserabsatz. Lag die Eiweißlösung dagegen im Überschuß vor, war ein geringer Wasserabsatz zu beobachten. Die Prüfung der Emulsion nach WINTER ergab in allen Fällen das Vorliegen eines O/W-Typs.

Überstieg der Mengenanteil der Monoglyceridlösung 37% der Emulsionsmenge, bahnte sich kurz nach dem Emulgiervorgang eine Typinversion an, die sich mikroskopisch in einem raschen Zusammenfließen zu immer größeren Fettröpfchen und -seen äußerte. Nach 12 Stunden Lagerzeit war die Inversion vollständig. Stabile W/O-Emulsionen lagen dort vor, wo der Ölanteil 50 bzw. 63% betrug.

Die Hitze-koagulation ergab für 37% hydrophoben Phasenanteil eine feste Einschlußkoagulation mit nur geringem Öl- und Wasserabsatz, die jedoch bei 50% ausblieb. Hier trennte sich die Emulsion in ihre Bestandteile, wobei ab 60% eine flockige Gerinnung des Eiweißes in der Ölphase eintrat.

Tab. 18: Herstellung von Emulsionen aus NaCl/Actomyosin-Lösung und Erdnußöl bzw. Monoglyceridlösung
Reihe A: Eiweißlösung der Ölphase zugegeben

Öl g	Eiweißlösg. g	Mikrosk. Prüfung	Emulsionstyp	Grobsinnl. Beur.	Lagerung	Hitzekoagulation
15	185	Öltröpfch. ungl. verteilt	O/W	schaumig, dünn flüssig	stabil	gleichm. Verfestigung
30	170	Öltröpfch. versch. groß, aggregiert	O/W	schaumig, visköser	stabil	mittelstarker Wasserabsatz
45	155	"	O/W	"	stabil	" "
60	140	Öltröpfch. aggreg. Eiweißnetz geronnen	O/W	"	stabil	" "
75	125	Öltröpfch. sehr groß	-	geronnen	-	starker Öl-u. Wasserabsatz
MG Lösg.						
15	185	Öltröpfch. versch. groß, gleichm. vert.	O/W	dünflüssig	stabil	geringgrad. Wasserabs.
30	170	"	O/W	viskös	stabil	mittelstark "
45	155	Öltröpfch. rel. groß unregelmäß. länglich	O/W	viskös	stabil	" "
60	140	Öltröpfch. sehr groß zusammengefloßen	O/W	viskös	stabil	starker Wasserabsatz
75	125	Innere Ölphase zusammengefloßen	W/O	-	instabil	unzusammenhängende Verfest, starker Öl-u. Wasserabs.
100	100	Innere Ölphase zusammengefloßen	W/O	-	instabil	unzusammenhängende Verfest, starker Öl-u. Wasserabs.

Tabelle 19: Herstellung von Emulsionen aus NaCl/Actomyosin-Lösung und Erdnußöl bzw. Monoglyceridlösung
Reihe B: Öl der Eiweißlösung zugegeben

Eiweißlösg. g	Öl g	Mikrosk. Prüfung	Emulsionstyp	Grobsinnl. Beurt.	Lagerung	Hitzekoagulation
125	75	verschl. große Öltröpfch. aggreg.	O/w	schaumig	stabil	starker Wasserabsatz
100	100	"	O/w	schaumig visköser	stabil	" "
75	125	mittelgroße Öltröpfch., gleichm. verteilt	O/w	"	stabil	gleichm. Verfestigung
MG-Lös.						
140	60	rel. große Öltröpfch. gleichm. verteilt	O/w	schaumig	stabil	geringgrad. Wasserabsatz
125	75	sehr große Öltröpfch. z. T. deformiert zusammengeflossen	-	"	"	starker Öl- u. Wasserabsatz
100	100	innere Ölphase zusammengeflossen	w/o	-	instabil	unzusammenhängende Verf. starker Ölabsatz
75	125	"	w/o	-	instabil	flockige, zusammenhang- lose Gerinnung d. Eiweißes starker Ölabsatz

3.3	Praktische Versuche
3.31	Brühwurstherstellung
3.311	Material und Methodik

Abgehängtes Jungbullenfleisch wurde gewolft, je nach Versuchsplan angesalzen und nach 4 bis 5 Stunden gekuttert. Der gefrorene Rückenspeck wurde ebenfalls vorzerkleinert. Auf 2 kg Magerfleisch kamen 2 kg Schweinespeck und eine Schüttung von 50% in Form von Eis. Würzung und Salzzugabe entsprachen der üblichen Gepflogenheit. 0,3% Monoglyceride, bezogen auf das Gesamtbrät, wurden in 40 ml Erdnußöl gelöst und der gewünschten Phase in flüssiger Form während des Kutterns gleichmäßig zugegeben.

Bei Herstellung der einzelnen Brätchargen wurde der gekutterte Speck dem ausgekutterten Magerfleisch zugegeben. In allen Fällen wurden Kutterendtemperaturen von 14° C nicht überschritten. Insgesamt wurden folgende Chargen gebildet:

- A) Vorgesalzenes Fleisch, gesalzener Speck
 - 1. Monoglyceridlösung in Fleisch eingearbeitet
 - 2. Monoglyceridlösung in Speck eingearbeitet
 - 3. Monoglyceridlösung in Gesamtwurstgut eingearbeitet
 - 4. Kontrolle (ohne Monoglyceride)
- B) Vorgesalzenes Fleisch (gesamte Salzmenge), ungesalzener Speck
 - 1. Kontrolle ohne Monoglyceride
 - 2. Monoglyceridlösung in Speck eingearbeitet
- C) 50% des Fleisches vorgesalzen (halbe Salzmenge), ungesalzener Speck
 - 1. Monoglyceridlösung in Speck eingearbeitet und das Gemisch mit nicht gesalzener Brät vermisch; daraufhin Zugabe des gesalzenen Brätes
 - 2. Kontrolle ohne Monoglyceride

Das fertige Brät wurde in Naturindärme von Kaliber 60 gefüllt. Die Würste konnten 9 Stunden abhängen, wurden heiß geräuchert und bei 72° C gebrüht.

3.312 Ergebnisse

Die Chargen in A 1) bis A 3) zeigten mattes, glanzloses Brät, das einen schaumigen, lockeren und zusammenhanglosen Eindruck machte. Das Kontrollbrät war griffig und bindig.

Die Brätmasse von B 1) wies dieselben Charakteristika wie die von A 4) auf. Das Brät von B 2) war geschmeidiger und bindiger als die monoglyceridhaltigen Bräte von A.

Bei Herstellung der Charge C 1) ergab das Vermischen des ungesalzenen Brätes mit monoglyceridhaltigem ungesalzenem Speck gut bindiges Brät. Nach Zumischen des gesalzenen Brätes wurde das Gemisch weich, mürb und machte einen lockeren zusammenhanglosen Eindruck.

In der langsam angeheizten Räucheranlage zeigten die monoglyceridhaltigen Würste bereits bei 50° C starke Ausschwitzungen. Zwischen Brätmasse und Darmhülle bildete sich ein Mantel flüssigen Fettes aus. Die Räucherverluste beliefen sich auf (Durchschnittswerte von 3 Würsten):

Charge A	Charge B	Charge C
1) = 6,6%	1) = 3,7%	1) = 7,8%
2) = 5,4%	2) = 5,9%	2) = 7,0%
3) = 9,2%		
4) = 4,0%		

Die monoglyceridhaltigen Würste fühlten sich schlaff an und sahen zum Teil geschrumpft aus. Es ergaben sich folgende Kochverluste:

Charge A	Charge B	Charge C
1) = 41,1%	1) = 3,4%	1) = 51,5%
2) = 25,2%	2) = 42,2%	2) = 27,0%
3) = 51,0%		
4) = 3,1%		

Mit einem Teil der Bräte von A und B wurden außerdem 400 g Dosen gefüllt, die in Wasser gekocht wurden. Eine Differenzierung in Wurst-, Gelee- und Fettanteile ergab folgendes Bild:

	Gelee	Fett	Wurstmasse
A 3)	22, 3%	34, 3%	43, 4%
B 1)	3, 2%	-	96, 7%
B 2)	18, 6%	34, 7%	46, 7%

B 1) ist auch A 3) gegenüber als Kontrolle anzusehen. Die jeweilige Zusammensetzung der Wurstmasse ist folgende:

	Wasser %	Fett %	Asche %
A 3)	57, 7	17, 3	3, 18
B 1)	48, 7	40, 4	2, 3
B 2)	59, 7	20, 0	2, 6

3. 313 Besprechung der Ergebnisse

Ein Monoglyceridzusatz verursachte in den betreffenden Chargen das Entstehen von Fehlprodukten. Das ungünstige Ergebnis bei der Kontrolle in Charge C ist auf eine ungenügende Ionenstärke zurückzuführen. Aus dem Ergebnis der Charge C 1) ist außerdem zu entnehmen, daß Monoglyceride nicht nur nicht in der Lage sind, die stabilisierende Wirkung gelöster Muskeleiweißkörper zu übernehmen, sondern für die Ausbildung einer "Brätemulsion" sogar schädlich sind.

3. 32 Leberwurstherstellung

3. 321 Material und Methodik

20% Monostearat wurden durch Erhitzen in Schweineschmalz gelöst, dessen Ei-engehalt an Monoglyceriden nach der POHLE-MEHLNBACHER'schen Methode bereits 0, 4% betrug. Beim Zusatz von 0, 4% Monostearat auf die gesamte Leberwurstmasse fand dies jedoch keine Berücksichtigung.

Bei gleichbleibendem Leberanteil wurde in 3 Gruppen das Speck/Schweinefleisch-Verhältnis variiert. Der Speckanteil bestand zur Hälfte aus gekochtem und zur Hälfte aus rohem Schweinespeck. Die Monoglyceridmischung wurde in festem Zustand stets der Fettphase zugegeben. Insgesamt wurden folgende Gruppen gebildet:

- | | |
|---|------------------------------|
| A | 1,5 kg Schweineleber (roh) |
| | 2,0 " helles Schweinefleisch |
| | 1,5 " Schweinespeck |
| | |
| B | 1,5 " Schweineleber (roh) |
| | 1,5 " helles Schweinefleisch |
| | 2,0 " Schweinespeck |
| | |
| C | 1,5 " Schweineleber (roh) |
| | 1,0 " helles Schweinefleisch |
| | 2,5 " Schweinespeck |

Alle Ausgangsmaterialien wurden getrennt gewolft und in die erforderlichen Portionen geteilt, wobei in jeder Gruppe jeweils eine Charge mit und eine ohne Monoglyceride hergestellt wurde. Alle Chargen wurden bei gleicher Kutterumlaufzahl bereitet, ebenso einheitlich gewürzt und gesalzen. Die Leberwurstmasse wurde in Cellophandärme gefüllt und bei etwa 80° gebrüht.

Die grobsinnliche Beurteilung der massierten und nicht massierten Würste erstreckte sich auf Fettabsatz, Farbe, Konsistenz und Geschmack.

3.322 Ergebnisse

Fettabsatz, Farbe und Konsistenz waren für Kontroll- und monoglyceridhaltige Würste in jeder Gruppe gleich ausgeprägt. Die Würste mit höchstem Fettgehalt wiesen den deutlichsten Lebergeschmack auf. Die mechanische Fettverteilung durch Rollen und Massieren gelang bei beiden Chargen jeder Gruppe gleich gut.

3.323 Besprechung der Ergebnisse

Bei dieser Versuchsanordnung war durch Monoglyceridzusatz keine Verbesserung des Emulgiervermögens bzw. der Emulsionsstabilität festzustellen.

4 DISKUSSION

Die drei in den eigenen Untersuchungen benützten Verfahren zur Beurteilung der Eignung von Monoglyceriden bei der Brüh- und Leberwurstherstellung sind verschieden zu bewerten. Zwar ist die Grenzflächenaktivität ein Hauptmerkmal aller synthetischen Emulgatoren und mancher Naturstoffe, doch sind aus ihrem interfacialen Verhalten in Modellsystemen keine Schlußfolgerungen dahingehend möglich, welchen Emulsionstyp sie begünstigen und inwieweit eine Emulsionsstabilität bei Raum- und höheren Temperaturen durch sie gewährleistet wird. Die Emulgierversuche mit Öl lassen das Vorhandensein fester Grenzflächen ausser acht, vermögen aber über Emulsionstyp und -stabilität entscheidende Auskunft zu erteilen. Letzten Endes richtungsweisend ist jedoch nur die Gebrauchswertprüfung des Emulgators im praktischen Versuch.

Die "Brühwurstbrätemulsion" ist vom O/W-Typ (270). Zu ihrer erleichterten Herstellung ist demzufolge ein Emulgator mit hohem HLB-Wert angezeigt. Der hydrophile Anteil im Molekül muß den hydrophoben überwiegen, weil die verschieden starke Anlagerung von Lösungsmitteln - Wasser wie Öl - an die entsprechenden hydrophilen bzw. lipophilen Anteile des Filmbildners für die Krümmungstendenz zwischen den flüssigen Phasen bestimmt ist. Überwiegt die Solvation von der Wasserseite aus, so wird der hydrophile Teil der Molekülbürste auseinandergedrängt, und der Film wird "spannungsfrei" sein bei einer Krümmung, die die Ölphase einschließt. Glycerinmonostearat (GMS) entspricht dieser Erfordernis nicht. Mit einem HLB-Wert von 3,7 gehört es zu den W/O-Emulgatoren (232).

Für eine Prüfung auf dem fleischverarbeitenden Sektor sprachen jedoch folgende Umstände: Es sind einige Lebensmittel vom O/W-Typ bekannt, in denen GMS mit Erfolg eingesetzt werden kann. Es wird deshalb verwendet, weil es zu dichter Film bildung als das niedrigschmelzende Oleat mit cis-Konfiguration fähig ist. Untersuchungen von KUHRT u. Mit. (168) haben darüber hinaus die Anwesenheit von Monoglyceriden in Schweineschmalz aufgezeigt. Über die Wirkung höherer Konzentrationen in Fleischwaren ist jedoch bis in die jüngste Zeit nichts bekannt geworden (201).

Die Grenzflächenaktivität von Eiweiß und GMS verhält sich im Actomyosin/Öl-System additiv. Die Anreicherung an der Grenzfläche erfolgt für beide Partner aus verschiedenen Phasen. Für beide ist eine Filmbildung in der Grenzfläche

anzunehmen. Aus dem günstigen Zusammenwirken der beiden Grenzflächenpartner kann außerdem auf eine Membranbildung nach Art der der Milchfettkügelchen geschlossen werden. Die monomolekular angeordneten GMS-Moleküle ragen hierbei mit ihrer Kohlenwasserstoffkette in die Fettphase, mit ihren beiden hydrophilen Hydroxylgruppen sind sie in der wässrigen Phase verankert. Eine Assoziation zu den Wassermolekülen erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen. Daran schließt sich eine Schicht gespreiteter Myosin- oder Actomyosinmoleküle an. Sie liegen in der β -Keratinstruktur (Faltblattstruktur) vor (266). Ihre Entfaltung wird außerdem durch die Gegenwart des Tensids im Sinne einer "Oberflächendenaturierung" gefördert (49, 140, 298). Die hydrophilen Seitengruppen der Peptidketten wenden sich im Rahmen der freien Drehbarkeit teils der hydratisierten Seite des GMS, teils der Seite der wässrigen Lösung zu. Zwischen den Hydroxylgruppen des GMS und den CO- bzw. Iminogruppen des Myosins ist außerdem eine Wasserstoffbrückenbildung denkbar.

Der bei höherer Actomyosinkonzentration beobachtete Anstieg der Grenzflächenspannung für gleichbleibende Monoglyceridkonzentration erinnert an den Verlauf der Konz., γ -Kurven nach Überschreiten der kritischen Micellkonzentration (CMC) (295). Ob die von SWIFT (254, 256) beobachtete Abnahme der relativen Emulgierfähigkeit mit steigender Konzentration salzlöslicher Proteine damit zusammenhängt, wäre zu prüfen. Ein ungenügendes Einstellen des Adsorptionsgleichgewichtes an der Grenzfläche ist deshalb nicht anzunehmen, weil dieses mit zunehmender Emulgatorkonzentration weniger zeitabhängig wird und die bei niedrigeren GMS-Konzentrationen gemessenen Werte einen gleichmäßigen Abfall zeigen. Andererseits mag der Anstieg der Grenzflächenspannung in der Tatsache verborgen sein, daß mit zunehmender Aufbewahrungsdauer der öligen Monoglyceridlösung nicht immer gleich erkennbare Spuren von GMS auskristallisierten, die die wirksame Emulgatorkonzentration herabsetzten und so zu einem Gleichbleiben oder Ansteigen der Grenzflächenspannung Anlaß gaben. Für dies sprechen die einzelnen erniedrigten Werte in der letzten Kolonne der Tabellen 2 bis 6. Dieser mehr oder weniger schwer kontrollierbare Einfluß wäre durch gleichartiges thermisches Behandeln der GMS-Lösung vor jeder Messung auszuschließen gewesen.

Signifikanter als der Einfluß der Salzart in den Actomyosinlösungen ist der pH-Einfluß der Salzlösungen. Ober- und Grenzflächenspannungen werden bei pH 7 meist zu geringeren Werten hin verschoben.

Myogen und GMS verhalten sich in Bezug auf die Grenzflächenaktivität ebenfalls additiv. Die Grenzflächenspannungen wurden vor allem durch die pyro-

phosphat- und citrathaltigen Myogenlösungen erniedrigt. Da deren Eiweiß jedoch aus einer anderen Präparation als das der wässrigen und NaCl-Lösung stammte, sind die Werte nicht ohne Einschränkung vergleichbar. Günstigere Tensionswerte wurden allgemein bei höherem pH-Wert erzielt. Die berichtete Verbesserung der Emulsionskapazität der Sarkoplasmaproteine in Gegenwart von NaCl (255) scheint auf einer erhöhten Grenzflächenaktivität zu beruhen.

Der Einfluß der Leberlipide wird aus den Messungen der Grenzflächenspannung der mit ihnen versetzten Öllösungen gegen die salz- und wasserlöslichen Leberproteine ersichtlich. Hierbei spielen vor allem die mengenmäßig im Vordergrund stehenden Lecithine eine Rolle. Die gewählte Konzentration dürfte in guten Leberwürsten anzutreffen sein. Wurde ein Lipoidzusatz zur Ölphase unterlassen, kam der grenzflächenaktive Einfluß der Monoglyceride deutlicher zum Ausdruck. Mit 0,2%igen Monoglyceridlösungen ließen sich Senkungen zwischen 1 und 3 dyn/cm erzielen. 0,5% Lipide in der Ölphase erniedrigten die Grenzflächenspannung dagegen um 8 bis 11 dyn/cm, Lipide zusammen mit 0,2% GMS bis zu 12 dyn/cm. GMS bewirkt somit in Gegenwart der in den Leberlipoiden enthaltenen Emulgatoren (Lecithin bzw. Cholesterin und seine Ester) keine deutliche Senkung der Grenzflächentension.

Die Charakterisierung von Brühwurst- oder Leberwurstbrät als Emulsion bedeutet eine Idealisierung. Als feste bzw. halbfeste Bestandteile liegen während des Emulgiervorgangs im Kutter nicht nur polydisperse unlösliche Eiweißpartikel vom Bindegewebstyp, sondern auch unlösliche Muskelfaserfragmente vor. Bei den üblichen Kuttertemperaturen (4 bis 16° C) ist darüber hinaus auch noch der größte Teil des heterogen zusammengesetzten Schweinefettes im festen Aggregatzustand. Nur der etwa 10% ausmachende Anteil der triungesättigten Glyceride (235) ist in diesem Temperaturbereich flüssig. Auch MIALKI (zit. nach HEIDTMANN (115)) bezeichnet das Brühwurstbrät als eine sehr heterogene, polydisperse und grobe Suspension, die sich jedoch wie ein echtes Kolloid bzw. ein Eukolloid im strengen Sinne verhalte. Nach KOTTER und PRÄNDL (157) ist das rohe Brühwurstbrät ein Gemisch, das sowohl im Suspensions- als auch im Emulsionszustand vorliegt. SWIFT (254) dagegen nimmt an, daß sich ein aus flüssigen und festen Bestandteilen zusammen erzende Fett in der "Wurstemulsion" grundsätzlich wie ein flüssiges oder verflüssigtes verhalte.

Für die Stabilisierung eines Brätes ist wichtig, daß das Erhitzen beim Räuchern bzw. Brühen langsam erfolgt (270). Der kritische Temperaturbereich liegt zwischen 40 und 60° C. Hier beginnen sich einerseits die Eiweißmembranen um die "emulgierten" Fettröpfchen infolge Denaturierung zu verfestigen und ge-

ringgradig zu schrumpfen (95), andererseits reicht das Schmelzintervall für Schweinefett in diesen Bereich. Es liegt zwischen 26 und 39° C, kann sich allerdings je nach Fütterung auch bis 48° C ausdehnen (293). Die isotherme Schmelzausdehnung fester Fette oder Dilatation bewirkt beim Schmelzpunkt eine wesentlich stärkere Volumzunahme als sie bei der Ausdehnung flüssiger oder fester Fette normalerweise vorliegt (292). Hat sich zu diesem Zeitpunkt die Proteinhülle bereits verfestigt, sei es durch zu rasches Erhitzen infolge der besseren Wärmeleitfähigkeit der wässrigen Eiweißphase, sei es durch Verwendung zu hoch schmelzender Fette, so kann es in Übereinstimmung mit den Vorstellungen von TAUBER (270) zu einem Bersten der Membranen und einem Zusammenfließen der dispersen Fettphase kommen. Zwischen 28 und 46° C ist ausserdem eine starke Abnahme der Emulsionskapazität der Fleischproteine festzustellen (256).

Bei der Herstellung von Emulsionen mit unterschiedlichem Öl/Eiweiß-Verhältnis zeigte sich, daß ohne Monoglyceride nur durch Zugabe von Öl zu Eiweiß homogene Emulsionen zu erhalten sind, im umgekehrten Verfahren trat außerdem schon bei 30% Ölgehalt Denaturierung des gelösten Eiweißes auf. GMS bewirkte bei beiden Verfahren zunächst eine bessere Verteilung der Öltröpfchen, bei 20 bis 30% Ölgehalt trat jedoch stets Tendenz zur Inversion in den W/O-Typ auf. Ob diese Feststellungen bei der verschiedenartigen Materialzugabe jedoch auf die Praxis übertragen werden können, erscheint fraglich. HEIDTMANN (115) stellte nämlich fest, daß die Reihenfolge der Materialzugabe in den Kutter ohne Bedeutung für die Qualität des Fertigzeugnisses ist.

Bei den Stabilitätsuntersuchungen der Emulsionen ist folgendes bemerkenswert: Die mikroskopisch sich schon anbahnende Entmischung der beiden Phasen - Eiweißlösung und GMS-haltiges Öl in Reihe B - kann makroskopisch nach Lagerung der Emulsion zwar nicht festgestellt werden, sie wird aber deutlich bei der Hitze-koagulation. Hierbei vollzieht sich eine vollständige Phasentrennung. Die entsprechenden Emulsionen ohne GMS erwiesen sich dagegen als hitzestabil.

Die Ergebnisse aus den Modellemulsionen ergeben Anhaltspunkte für die Interpretation der Ergebnisse bei der Verwendung von GMS in der Brühwurstfabrikation. Die selektive Zugabe des GMS auf Fett, Fleisch oder Gesamtbrät hatte allerdings auf das Gesamtergebnis keinen unterschiedlichen Einfluß. Beim Räuchern und Brühen trat bei allen mit GMS hergestellten Brühwürsten stärkerer Gewichtsverlust auf als bei den Kontrollen. Die Fertigprodukte stellten eindeutige Fehlfabrikate dar. Für die Leberwürste brachte das GMS ebenfalls keine technologischen Verbesserungen.

Die erst neulich erfolgte Mitteilung von MEYER u. Mit. (201) bestätigte unsere vor allem im Hinblick auf die Brühwurstherstellung erzielten Ergebnisse.

Für die Erklärung des O/W-emulgierungswirksamen Verhaltens von Glycerinmonostearat sind mehrere Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Der Klarschmelzpunkt der konzentrierten Monoglyceridfettmischung liegt nahe bei dem des reinen Monoglyceridpräparates. Eine maximale Wirkung kommt nur dem verflüssigten Präparat zu, wozu aber Temperaturen um 70° C notwendig sind. Verhielt sich das GMS bis dahin indifferent, dürfte der Stabilisierung des verteilten Fettes durch Ausbildung des Proteingerüsts bei Denaturierung nichts im Wege stehen. Die in den Emulsions- und praktischen Versuchen gemachten Beobachtungen sprechen jedoch dafür, daß das GMS bereits bei Temperaturen um 50° C seine bei Brüh- und Leberwurst nicht erwünschte W/O-emulgierende Wirkung entfaltet, was in der Koaleszenz der mechanisch dispergierten Fettröpfchen seinen Ausdruck findet.

Die eigenen Beobachtungen in Emulsions- und praktischen Versuchen, ebenso wie die von MEYER u. Mit. (201) gemachten, sprechen andererseits für eine Wechselwirkung zwischen Emulgator und Eiweiß bereits bei Temperaturen, die weit unterhalb des Klarschmelzpunktes des GMS liegen. Je später die von MEYER geprüften Emulgatoren den Emulsionen zugesetzt wurden, d. h. je geringer ihre Verteilung und Grenzflächenanreicherung ist, desto stabiler waren die erzielten Emulsionen.

Gesättigte Monoglyceride enthalten in Gestalt der OH-Gruppen Stellen, die zu weiteren Umsetzungen befähigt sind. Darüber hinaus stellen die Lückenbindungen in ungesättigten Monoglyceriden oder anderen grenzflächenaktiven ungesättigten Monoestern noch reaktivere Orte in der Molekel dar, wo ebenfalls Umsetzungen angreifen können. Das nach MEYER in der "Brühwurstemulsion" am ungünstigsten wirkende Polyoxyäthylensorbitanmonooleat enthält beispielsweise beide. Gestützt wird dieser Erklärungsversuch durch Untersuchungen von KING (149) und ANDERSON (6) an Kabeljau-Actomyosin, die ergaben, daß die Extrahierbarkeit salzlöslicher Proteine in Gegenwart ungesättigter Fettsäuren starker erniedrigt wird. Hierbei wird angenommen, daß die Löslichkeit der Proteine infolge Reaktion mit den ungesättigten Fettsäuren stark eingeschränkt wird. Im Falle der Hydroxylgruppen des GMS bzw. der hydrophileren Tenside ist eine Esterbildung mit den Carboxylgruppen von Asparaginsäure und Glutaminsäure im Myosin in Betracht zu ziehen.

5. ZUSAMMENFASSUNG

1. Im Literaturteil werden die physikalisch-chemischen Grundlagen der Emulgierung, Grundbegriffe der Fettchemie sowie Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, Analytik, Verwendung der Monoglyceride und zuletzt die Vorgänge bei der Brühwurstherstellung besprochen.
2. Monoglyceride werden in der Lebensmitteltechnologie nicht immer wegen ihrer emulgierenden Eigenschaften verwendet. Ihre Wirkungsweise ist oft komplex und nicht in allen Fällen geklärt.
3. Messungen der Grenzflächenspannung ergaben ein additives grenzflächenaktives Verhalten für Muskel- bzw. Lebereiweißkörper und Monoglyceride.
4. In Emulgierversuchen begünstigten Monoglyceride die Inversion von O/W-Emulsionen in den bei Brüh- und Leberwürsten nicht erwünschten W/O-Typ.
5. Praktische Versuche mit Monoglyceriden ergaben bei der Brühwurstherstellung Fehlfabrikate, bei der Leberwurstherstellung keine technologischen Verbesserungen.

6. LITERATURVERZEICHNIS

1. Ahrens, E.H., und B. Borgström: Exchange of free fatty acids and glyceride fatty acids during fat digestion in the human intestine. J. Biol. Chem. 219 (1956), 665;
2. Alexander, A.E.: Surface Chemistry. Longmans, Green and Co., London, 1951;
3. Ambrose, A.M., D.J. Robbins und A.J. Cox jr.: Studies on the long-term feeding of acetoglycerides to rats. Food Res. 23 (1958), 536;
4. Ambrose, A.M., D.J. Robbins und F. DeEds.: Effect of acetostearin on production in albino rats. Food. Res. 23 (1958), 550;
5. Ames, S.R., M.P. O'Grady, N.D. Embree, Ph.L. Harris: Molecularly distilled monoglycerides. III. Nutritional studies on monoglycerides derived from cottenseed oil. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 28 (1951), 31;
6. Anderson, L.M., F.J. King und M.A. Steinberg: Effect of linolenic and oleic acids on measuring protein extractability from cod skeletal muscle with the solubility test. J. Food Sci. 28 (1963), 286;
7. Aylward, F.: Substances tensio-actives pour les industries alimentaires. Revue des Fermentations et des industries alimentaires 11 (1956), 75;
8. Aylward, F.: Substances tensio-actives pour les industries alimentaires, les principes physico-chimiques, Revue des Fermentations et des industries alimentaires 12 (1957), 199;
9. Baltes, J.: Reaktionsmechanismus und Kinetik der Umesterung von Fetten; I. Mitteilung über Umesterungsreaktionen. Nahrung 4 (1960), 1;

10. Baltes, J.: Technologie und Analytik der Umesterung von Fetten; 2. Mitteilung über Umesterungsreaktionen. *Nahrung* 5 (1961), 251; .
11. Becker, E.: Veresterung, Umesterung, Monoglyceride. Unveröffentlichter Vortrag, Hamburg;
12. Becker, E., K.F. Gander und W. Heimann: Die Maskierung prooxygener Schwermetall-Ionen in eiweißhaltigen Emulsionen. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 59 (1957), 599;
13. Becker, E., und L. Krull: Beitrag zur Analyse von Monoglyceriden und freiem Glycerin. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 60 (1958), 449;
14. Behrens, R.W., und W. C. Griffin: A basis for tests for emulsifiable concentrates of agricultural chemicals. *Agric. Food Chem.* 1 (1953), 720;
15. Bendall, J.R.: The swelling effect of polyphosphates on lean meat. *J. Sci. Food Agric.* 5 (1954), 468;
16. Bendall, J.R., und J. Wismer-Pedersen: Some properties of the fibrillar proteins of normal and watery pork muscle. *J. Food Sci.* 27 (1962), 144;
17. Benerito, R.R., und W.S. Singleton: Fat emulsion. Effect of heat on solubility of hydrophilic emulsifiers. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 33 (1956), 364;
18. Bergström, S., und B. Borgström: Über die Fettresorption im Darm. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 56 (1954), 771;
19. Berman, M.D., und C.E. Swift: Meat curing. The action of NaCl on meat electrolyte binding. *J. Food Sci.* 29 (1964), 182;
20. Bergmann, L., und Cl. Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik*, 6. Aufl., Berlin 1961;
21. Biswas, A.K.: Esterification of fatty acids with glycerol. *Nature* 188 (1960), 56;

22. Biswas, A.K., und B.K. Mukherji: Surface-active properties of sodium salts of sulfated fatty acid monoglycerides. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 37 (1960), 171;
23. Borgström, B.: Investigation on lipid separation methods III; Separation of tri-, 1-mono- and 2-monoglycerides. Acta physiol. Scand. 30 (1954), 231;
24. Borgström, B.: The formation of new glyceride-ester bonds during digestion of glycerides in the lumen of the small intestine of the rat. Arch. Biochem.-Biophysics 49 (1954), 268;
25. Brandtner, J.D., und R.L. Birkmeier: Relative esterifiability of the primary and secondary hydroxyl groups of glycerol. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 37 (1960), 390;
26. Brokaw, G. Y., E.S. Perry und W. C. Lyman: 2-Monoglycerides. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 32 (1955), 194;
27. Brokaw, G. Y., und W.C. Lyman: The behavior of distilled monoglycerides in the presence of water. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 35 (1958), 49;
28. Brokaw, G. Y.: Emulsifiers. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 37 (1960), 523;
29. Buchnea, D.: Mechanismus der Acylwanderung in partiell acylierten Glyceriden. Fette-Seifen-Anstrichmittel 64 (1962), 887;
30. Carrière, G.: Das Strukturprinzip der Waschmittel. Fette-Seifen-Anstrichmittel 59 (1957), 976;
31. Chapman, D.: Infrared spectroscopic characterization of glycerides. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 37 (1960), 73;
32. Choudhury, R.B.R.: The preparation and purification of monoglycerides. 1. Glycerolysis of oils. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 37 (1960), 483;

33. Coleman, R.D., L.A. Gayle und R.B. Alfin-Slater: A. Nutritional evaluation of acetostearins in rats. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 40 (1963), 737;
34. Coppock, J.B.M., M.A. Cookson, D.H. Laney und D.W.E. Axford: The role of glycerides in baking. J. Sci. Food Agric. 5 (1954), 8;
35. Davies, J.T., und D.A. Haydon: Spontaneous emulsification. Sec. internat. congress of surface activity, London 1957;
36. Davies, J.T.: A quantitative kinetic theory of emulsion typ. 1. Physical chemistry of the emulsifier agent. Sec. internat. congress of surface activity, London 1957;
37. Desnuelle, P., und P. Savary: Sur la structure glycéridique de quelques corps gras naturels. Fette-Seifen-Anstrichmittel 61 (1959), 871;
38. Dieckert, J.W., und R. Reiser: A paper chromatographic procedure for separating 1-mono-, 1,3-Di-, and Triglycerides, Cholesterol, and Cholesteryl esters. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 33 (1956), 123;
39. Doan, F.J.: Veränderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Milch infolge Homogenisierung. Fette-Seifen-Anstrichmittel 64 (1962), 358;
40. Doerfert, G.H.: distilled monoglycerides. Food Engineering 34 (1962), 97;
41. Dowse, C.M., J.A. Saunders and B. Schofield: The composition of lipid from jejunal contents of the dog after a fatty meal. J. Physiology 134 (1956), 515;
42. Dowse, C.M., und J.A. Saunders: The estimation of 1-monoglyceride. Biochem. J. 62 (1956), 455;
43. Duthie, A.H., und R.G. Jensen: Influence of added 1-monoglycerides on the surface tension of milk. J. Dairy Sci. 33 (1950), 741;

44. Eckey, E.W.: Esterification and interesterification. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 33 (1956), 576;
45. Edelmann, E.C., und W.H. Cathcart: Effect of surface-active agents on the softness and rate of straining of bread. Cereal Chemistry 26 (1949), 345;
46. Edwards, J. A.: Polyglycerols and Polyglycerol Esters. Food Manufacture 38 (1963), 678;
47. Eggert-Hock-Schwab: Lehrbuch der physikalischen Chemie, 8. Aufl., Stuttgart 1960;
48. Elworthy, P.H., und L. Saunders: The physical chemistry of the lecithins. J. Pharm. London 8 (1956), 1001;
49. Fasold, H., und F. Turba: Denaturierung von Proteinen. Heft 5 der wissenschaftl. Veröffentlichungen der deutschen Gesellschaft für Ernährung, Darmstadt 1960;
50. Favarger, P.: L'absorption intestinale et l'utilisation des graisses. In: Die ernährungsphysiologischen Eigenschaften der Fette, Darmstadt 1958, S. 59;
51. Feeney, R.E., und R.M. Hill: Protein chemistry and food research. Adv. Food Res. 10 (1960), 55;
52. Feuge, R.O., E.A. Kraemer und A.E. Bailey: Modification of vegetable oils. IV. Reesterification of fattyacids with glycerol. Oil and Soap (1946), 202;
53. Feuge, R.O., und A.E. Bailey: Modification of vegetable oils. VI. The practical preparation of mono- and diglycerides, Oil and Soap (1946), 259;
54. Feuge, R.O., und A.T. Gros: Modification of vegetable oils. IX. Purification of technical monoglycerides. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 27 (1950), 117;
55. Feuge, R.O.: Acetoglycerides. Food Technol. 9 (1955), 314;

56. Feuge, R.O.: Production of speciality edible fats, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 37 (1960), 527;
57. Field, A.M., B.H. Alexander und E.B. Sylvanus: Sojabohnenbrei als Emulgiermittel, Ref. in Z. Untersuchung Lebensmittel 76 (1942), 186;
58. Fincke, A., und A. Hagdorn: Glycerinmonoester in der Backwarenindustrie, Zucker- und Süßwaren-Wirtschaft 7 (1954), 211;
59. Finnegan, E.J., und J.J. Sheuring: Consumer preference for sugar levels ice cream and frozen desserts, Food Technol. 16 (1962), Nr. 3, 113;
60. Fischer-Lexikon Chemie, Frankfurt 1961;
61. Fischer, E., M. Bergmann und H. Bärwind: Neue Synthese von 1-Monoglyceriden, Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch. 53 (1920), 1589;
62. Fischer, E., und E. Pfähler: Über Glycerin-aceton und seine Verwendbarkeit zur Reindarstellung von "Glyceriden"; über eine Phosphorsäure-Verbindung des Glykols, Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch. 53 (1920), 1606;
63. Fischer, E.: Wanderung von Acyl bei Glyceriden, Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch. 53 (1920), 1624;
64. Fleury, P., und R. Paris: Action comparée de l'acide périodique sur les acides glycérophosphoriques α et β , Compt. rend. hebdomad. Séances Acad. Sci., 196 (1933), 1416;
65. Formo, M.W.: Ester reactions of fatty materials, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 31 (1954), 548;
66. Frank, S.S., und S.J. Circle: The use of isolated soybean protein for non-meat, simulated sausage products Frankfurter and Bologna types, Food Technol. 13 (1959), 307;

67. Franzke, Cl., und F. Kretschmann: Zur Darstellung von Monoglyceriden aus natürlichen Fetten. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 65 (1963), 275;
68. Frauenfelder-Huber: Einführung in die Physik. Bd. 1, 2. Aufl., München/Basel 1963;
69. Fukazawa, T., Y. Hashimoto und T. Yasui: Effect of storage conditions on some physicochemical properties in experimental sausage prepared from fibrils. *J. Food Sci.* 26 (1961), 331;
70. Fukazawa, T., Y. Hashimoto und T. Yasui: Effect of some proteins on the binding quality of an experimental sausage. *J. Food Sci.* 26 (1961), 541;
71. Fukazawa, T., Y. Hashimoto und T. Yasui: Relationship between the components of myofibrillar protein and the effect of various phosphates that influence the binding quality of sausage. *J. Food Sci.* 26 (1961), 550;
72. Gander, G.W., und R.G. Jensen: Specificity of milk lipase toward the primary ester groups of some synthetic triglycerides. *J. Dairy Sci.* 45 (1962), 1762;
73. Gander, G.W., R.G. Jensen und J. Sampugna: Comparative hydrolysis of primary and secondary ester positions of model compounds of glycerol by milk lipases. *J. Dairy Sci.* 45 (1962), 1980;
74. Götte, E.: Vorschläge zur Terminologie der grenzflächenaktiven amphiphilen Verbindungen. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 62 (1960), 789;
75. Grau, R., R. Hamm und A. Baumann: Über das Wasserbindungsvermögen des toten Säugetiermuskels. 1. Mitt. Der Einfluß des pH-Wertes auf die Wasserbindung von zerkleinertem Rindermuskel. *Biochem. Z.* 325 (1958), 1;
76. Grau, R.: *Fleisch und Fleischwaren*, Berlin 1960;

77. Grau, R.: Praktische Bedeutung der Phosphate bei der Brühwurstherstellung. Fleischwirtschaft 13 (1961), 183;
78. Gros, A.T., und R.O. Feuge: Modification of vegetable oils. X. Effect of monoglycerides on the interfacial tension of oil-water systems. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 28 (1951), 1;
79. Gros, A.T., und R.O. Feuge: Consistency of fats plasticized with acetoglycerides. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 31 (1954), 377;
80. Gros, A.T., und R.O. Feuge: Physical properties of aceto- and butyro-oleins, mono-olein, and diolein. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 34 (1957), 239;
81. Grüttner, F.: Grundsätzliches über Fettemulsionen. Fleischwirtschaft 8 (1956), 672;
82. Grüttner, F., und W. Pfaff: Probleme der Fettverarbeitung. Fleischwirtschaft 9 (1957), 107;
83. Hagdorn, A.: Bessere Bonbons durch Zusatz genußfähiger Monoglyceride. Zucker- und Süßwarenwirtschaft 6 (1953), 371;
84. Hamm, R.: Die Wasserbindung des Fleisches und ihre wirtschaftliche Bedeutung. Dt. Lebensmittel-Rdsch. 49 (1953), 153;
85. Hamm, R.: Die Ursache der Wirkung von Brätzusatzmitteln und Kochsalz auf Fleisch. Fleischwirtschaft 7 (1955), 196;
86. Hamm, R.: Fleischmineralien und Fleischqualität. Fleischwirtschaft 8 (1956), 266;
87. Hamm, R.: Über die Mineralstoffe des Säugetiermuskels. 1. Mitt. Magnesium, Calcium, Zink und Eisen und ihre Bedeutung für die Muskelhydratation. Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 107 (1957), 423;
88. Hamm, R.: Das Salzen von Fleisch. Die Bedeutung des Vorsalzens bei der Brühwurstherstellung. Fleischwirtschaft 9 (1957), 477;

89. Hamm, R.: Über das Wasserbindungsvermögen des Säugetiermuskels, III. Mitt. Die Wirkung von Neutralsalzen. Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 106 (1957), 281;
90. Hamm, R., und R. Grau: Über das Wasserbindungsvermögen des Säugetiermuskels, IV. Mitt. Die Wirkung von Neutralsalzen bei Hitzedenaturierung. Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 108 (1958), 28;
91. Hamm, R., und R. Grau: Über das Wasserbindungsvermögen des Säugetiermuskels, V. Mitt. Die Wirkung von Salzen schwacher Säuren. Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 108 (1958), 280;
92. Hamm, R.: Neuere Untersuchungen zur Biochemie des Fleisches. Dt. Lebensmittel-Rdsch. 54 (1958), 5;
93. Hamm, R.: Zur Biochemie der Fleischsalzung. Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 107 (1958), 1;
94. Hamm, R.: Zur Biochemie der Fleischreifung. II. Mitt. Proteinladung und Muskelhydratation. Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 109 (1959), 227;
95. Hamm, R., und F.E. Deatherage: Changes in hydration, solubility and charges of muscle proteins during heating of meat. Food Res. 25 (1960), 587;
96. Hamm, R., und H. Iwata: Chemische und physikalische Veränderungen beim Erhitzen von Fleisch. I. Mitt. Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 117 (1962), 20;
97. Hamm, R.: Die Wechselwirkung zwischen Muskeleiweiß und ihre Bedeutung für die kolloidchemischen Eigenschaften des Fleisches. Fleischwirtschaft 14 (1962), 678;
98. Hamm, R.: Intermolekulare Wechselwirkungen im Muskeleiweiß und ihre Bedeutung für das Wasserbindungsvermögen des Fleisches. Fleischwirtschaft 14 (1962), 958;

99. Hamm, R.: Chemische und physikalische Veränderungen bei der Gefriertrocknung von Fleisch. Fleischwirtschaft 15 (1963), 201;
100. Handschumaker, E., und L. Linteris.: J. Amer. Oil Chemists' Soc. 24 (1947), 143;
101. Handschumaker, E.: The determination of free hydroxyl groups in fatty materials. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 32 (1955), 675;
102. Hansen, L.J.: Emulsion formation in fineley comminuted sausage. Food Technol. 14 (1960), 565;
103. Harper, B.E.: Glyceril monostearate in the baking industrie. Food Manufacture 28 (1953), 429;
104. Harris, S.R., und H. Sherman: Comparison of the nutritive values of mono-, di-, and triglycerides by a modified pair-feeding technique. Food Res. 19 (1954), 257;
105. Hartmann, L.: Analysis of technical monoglycerides with potassium periodate. Analyst 81 (1956), 67;
106. Hartmann, L.: Beitrag zur Analyse von Monoglyceriden und freiem Glycerin. Fette-Seifen-Anstrichmittel 62 (1960), 271;
107. Hartmann, L.: The β -monoester content of commercial monoglycerides after prolonged storage. J. Sci. Food Agric. 11 (1960), 191;
108. Haubold, H.: Beiträge zur corpusculären lymphatischen Resorption von MilCHFett und feinen Fettemulsionen. Fettē-Seifen-Anstrichmittel 61 (1959), 669;
109. Haubold, H., E. Heuer, H. Loew und R. Rohuschinskyj: Beiträge zur corpusculären Resorption von Emulsionen fettlöslicher Vitamine. Milchwissenschaft 15 (1960), 392;

110. Haubold, H., E. Heuer, W. Loew und R. Rohuschinsky: Histologische Beiträge zur Resorption von Fetten und Fettemulsionen. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 64 (1962), 606;
111. Haubold, H.: Intra- und interzelluläre Resorption von fettlöslichen Vitaminen. Vortrag auf dem 1. Welt-Fett-Kongress vom 12. - 18. Oktober 1964 in Hamburg.
112. Hawley, H.K., und G.W. Holman: Directed interesterification as a new processing tool for lard. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 33 (1956), 29;
113. Heckles, J.S., und L.H. Dunlap: Urea adducts of mono- and diesters of fatty acids. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 32 (1955), 224;
114. Hegarty, G.R., L.J. Bratzler und A.M. Pearson: Studies on the emulsifying properties of some intracellular beef muscle proteins. *J. Food Sci.* 28 (1963), 663;
115. Heidtmann, R.: Probleme der Zerkleinerung bei der Herstellung von Brühwurst. I. *Mitt. Fleischwirtschaft* 13 (1961), 109 sowie II. *Mitt. Fleischwirtschaft* 14 (1962), 665;
116. Heidtmann, R.: Zur Eignung von Lecithin als Hilfsmittel bei der Herstellung von Fleischwaren. *Fleischwirtschaft* 15 (1963), 503;
117. Heiduschka, A., und H. Schuster: Beiträge zur Kenntnis der Fettsäureglyceride. *Z. Untersuchung Lebensmittel* 64 (1932), 311;
118. Hellman, N.H., H.F. Zobel und F.R. Senti: Consistency changes in global spread caused by tempering. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 32 (1955), 110;
119. Hellman, N.H., H.F. Zobel und F.R. Senti: Solubility of monoglycerides in oil and its relation to the production of global edible spread. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 32 (1955), 489;
120. Helmer, R.L., und R.L. Saffle: Effect of chopping temperature on the stability of sausage emulsions. *Food Technol.* 17 (1963), Nr. 9, 115;

121. Herting, D.C., S.R. Ames, M. Koukides und Ph.L. Harris: The digestion of acetylated monoglycerides and of triglycerides. *J. Nutrit.* 57 (1955), 369;
122. Hilditch, T.P.: The fats: a story of nature's art *J. Sci. Food Agric.* 5 (1954), 557;
123. Hintermaier, A.: Technologie und Einteilung der grenzflächenaktiven Stoffe. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 59 (1957), 369;
124. Hoepe, G., und W.D. Treadwell: Zur quantitativen Bestimmung von Glycerin, Äthylenglykol und 1,2-Propylenglykol nebeneinander. *Helv.* 25 (1942), 353;
125. Hollemann-Richter: *Lehrbuch der organischen Chemie*, 31. u. 32. Aufl., Berlin 1954;
126. Hunt, F.E., und M.E. Green: Physical properties of cake as affected by method of butter and addition of an emulsifying agent. *Food Technol.* 9 (1955), 241;
127. Hunt, S.M.V., und N.A. Matheson: The effects of dehydration on actomyosin in fish and beef muscle. *Food Technol.* 12 (1958), 410;
128. Jackson, R.H., und M.J. Pallansch: Influence of milk proteins on interfacial tension between butter oil and various aqueous phases. *Agric. Food Chem.* 9 (1961), 424;
129. Janistyn, H.: Die nichtionogenen Emulgatoren. *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 75 (1949), 26;
130. Jellinek, H.H.G., und M.H. Roberts: The saponification of α -monostearin in a monolayer. *J. Sci. Food Agric.* 11 (1951), 391;
131. Jensen, R.G., und M.E. Morgan: Detection of 1-monoglycerides in the fat from ranced milk. *J. Dairy Sci.* 40 (1957), 1199;
132. Jensen, R.G., und M.E. Morgan: Estimation of monoglyceride content of milk. *J. Dairy Sci.* 42 (1959), 232;

133. Jensen, R.G., G.W. Gander und A.H. Duthie: Total monoglyceride content of some dairy products. *J. Dairy Sci.* 42 (1959), 1913;
134. Jensen, R.G., und G.W. Gander: Fatty acid composition of the monoglycerides from lipolysed milk fat. *J. Dairy Sci.* 43 (1960), 1758;
135. Jensen, R.G., J. Sampugna und G.W. Gander: Glyceride and fatty acid composition of some monoglyceride ice cream emulsifiers. *J. Dairy Sci.* 44 (1961), 1057;
136. Jones, E.P., H.J. Dutton und J.C. Cowan: Edible spreads of wide plastic range from vegetable oils and monoglycerides. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 30 (1953), 609;
137. Jooste, M.E., und A.O. Mackey: Cake structure and palatability as affected by emulsifying agents and baking temperatures. *Food Res.* 17 (1952), 185;
138. Kappeller, K.: Neuartige Emulgierungsmittel. *Dt. Lebensmittel-Rdsch.* 45 (1949), 227;
139. Kapeller, A.: Zusatz von Monoglyceriden. *Zucker- und Süßwarenwirtschaft* 6 (1953), 477;
140. Karlson, P.: Kurzes Lehrbuch der Biochemie, 1. Aufl., Stuttgart 1961;
141. Kaufmann, H.P., und W. Bauer: Zusammenhänge zwischen Struktur und Schäumung bei Seifen. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 58 (1956), 724;
142. Kaufmann, H.P., F. Grandel und B. Grothues: Umesterungen auf dem Fettgebiet I: Theoretische Grundlagen und Schrifttum. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 60 (1958), 919;
143. Kaufmann, H.P.: *Analytik der Fette*, Bd. 1, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958;
144. Kaufmann, H.P.: *Analytik der Fette*, Bd. 2, Berlin-Göttigen-Heidelberg 1958;

145. Kaufmann, H.P., und G. Walther: Die Papier-Chromatographie auf dem Fettgebiet XXXVI: Der papierchromatographische Nachweis von grenzflächenaktiven Stoffen mit Hilfe der Transparenz-Methode. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 61 (1959), 782;
146. Kaufmann, H.P., und N. Förster: Über Fettsäureester des Diglycerins. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 62 (1960), 796;
147. Kaufmann, H.P., J. Baltes und G. Alberti: Über die Grenzflächenaktivität von Fettsäure-Partialestern des Glycerins, ihrer Sulfate und Sulfonate I: Die Herstellung von Fettsäure-monoglyceriden. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 64 (1962), 245;
148. Ketelaar, J. A. A.: Chemische Konstitution, Braunschweig 1964;
149. King, F.J., M.L. Anderson und M. A. Steinberg: Reaction of cod actomyosin with linoleic and linolenic acids. *J. Food Sci.* 27 (1962), 363;
150. King, N.: The milk fat globule membrane, Commonwealth Agricultural Bureau Bucks, England, 1955;
151. Kling, W., und H. Lange: Theory of the washing process. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 37 (1960), 30;
152. Kluge, A., und E. Koczorowski: Herstellung und Eigenschaften von Fettsäure-monoglyceridsulfonaten. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 63 (1961), 835;
153. Knightly, W.H.: Surfactants in food manufacturing-1. Applications and mode of action. *Food Manufacture* 38 (1963), 601;
154. Knightly, W.H.: Surfactants in food manufacturing-2. Applications and mode of action. *Food Manufacture* 38 (1963), 661;
155. Knoebel, L.K., und E.S. Nasset: The digestion and absorption of fat in dog and man. *J. Nutrit.* 61 (1957), 405;
156. Kotter, L., und O. Prändl: Einfluß der Fleischzerkleinerung. *Fleischwirtschaft* 8 (1956), 688;

157. Kotter, L., und O. Prändl: Chemisch-physikalische Vorgänge bei der Brühwurstfabrikation. Arch. Lebensmittelhyg. 7 (1956), 219;
158. Kotter, L.: Aktuelle Fragen zur Lebensmittelüberwachung. Arch. Lebensmittelhyg. 11 (1960), 1;
159. Kotter, L., und G. Terplan: Neue Erkenntnisse bei der Herstellung von Fleischwaren unter besonderer Berücksichtigung der verfügbaren und der zulassungsbedürftigen Zusatzstoffe. Arch. Lebensmittelhyg. 12 (1961), 169;
160. Kotter, L.: Grundsätzliches über die Wirkung der Phosphate auf das Brühwurstbrät. Fleischwirtschaft 13 (1961), 186;
161. Kröller, E.: Untersuchungen zum Nachweis von Emulgatoren in Margarine. 1. Mitt. Fette-Seifen-Anstrichmittel 64 (1962), 85;
162. Kröller, E.: Untersuchungen zum Nachweis von Emulgatoren in Lebensmitteln. 3. Mitt. Fette-Seifen-Anstrichmittel 65 (1963), 482;
163. Kröller, E.: Untersuchungen zum Nachweis von Emulgatoren in Lebensmitteln. 4. Mitt. Fette-Seifen-Anstrichmittel 66 (1964), 456;
164. Kruty, M., J.B. Segur und C.S. Miner jr.: The determination of monoglycerides and glycerin in mixtures. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 31 (1954), 466;
165. Kuchmak, M., und L.R. Dugan: Phospholipids of pork muscle tissues. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 40 (1963), 734;
166. Kuhrt, N.H., E.A. Welch und F.J. Kovarik: Molecularly distilled monoglycerides. 1. preparation and properties. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 27 (1950), 310;
167. Kuhrt, N.H., und E.A. Welch: Molecularly distilled monoglycerides. 2. Cake baking experiments J. Amer. Oil Chemists' Soc. 27 (1950), 344;

168. Kuhrt, N.H., E.A. Welch, W.P. Blum, E.S. Perry und W.H. Weber: The isolation of monoglycerides from lard and from bread. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 29 (1952), 261;
169. Kuhrt, N.H., E.A. Welch, W.P. Blum, E.S. Perry, W.H. Weber und E.S. Nasset: Isolation and identification of monoglycerides in the intestinal contents of humans. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 29 (1952), 271;
170. Kuhrt, N.H., R.A. Broxholm und W.P. Blum: Conjoined crystals. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 40 (1963), 725;
171. Kumetats, K., und R. Beeby: Modifizierte Milchproteine. Teil II. Verfahren zur Herstellung eines Spezialmilchpulvers für zuckerhaltige Schaummassen. *Milchwissenschaft* 12 (1957), 42;
172. Kumetats, K., und R. Beeby: Modifizierte Milchproteine. Teil III. Verfahren zur Herstellung eines Spezialmilchpulvers für Biskuitmassen und Backwerke. *Milchwissenschaft* 12 (1957), 84;
173. Kummerow, F.A., und B.F. Daubert: Limitations of the periodate oxidation method for the determination of monoglycerides in fats and oils. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 27 (1950), 100;
174. Kutscher, W., und W. Pfaff: Über die Nährwerterhöhung und Strukturerhaltung von Fleisch- und Wurstkonserven. 1. Mitt. *Fleischwirtschaft* 11 (1959), 568;
175. Lange, H.: Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften reiner Alkylpolyglykoläther. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 64 (1962), 457;
176. Larsson, K.: Kristallstrukturen einiger Glyceride. Vortrag auf dem 1. Welt-Fett-Kongress vom 12. -18. Oktober 1964 in Hamburg.
177. Laux, K.: Grenzflächenaktive Stoffe und Waschmittel in den USA. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 60 (1958), 934;
178. Lenz, W.: Zur Methodik der papierelektrophoretischen Auftrennung von Muskeleiweißkörpern. Diss. med. vet., München 1954;

179. Leuthardt, F.: Lehrbuch der Physiologischen Chemie, 14. Aufl., Berlin 1959;
180. Linke, H.: Der Zerkleinerungsgrad von Brühwürsten im histologischen Schnitt bei verschiedenen Kutterungsformen. Fleischwirtschaft 11 (1959), 123;
181. Locker, R.H.: Further experiments on the heat coagulation of myosin. Biochim. biophys. acta 32 (1959), 189;
182. Loncin, M.: Influence des glycérides partiels sur la plasticité des matières gras. Oléagineux 13 (1958), 33;
183. Loncin, M., und D. Jacqmain: Über die Autoxydation emulgierter Fette. Fette-Seifen-Anstrichmittel 61 (1959), 1055;
184. Lorenz, H.-L.: Der Einfluß von NaCl und Pyrophosphat auf die Grenzflächenspannung von Aktomyosinlösungen gegen Luft und gegen Olivenöl. Diss. med. vet., München 1958;
185. Lovegreen, N.V., und R.O. Feuge: Permeability of acetostearin products to water vapor. Agric. Food Chem. 2 (1954), 558;
186. Lutton, E.S.: Review of the polymorphism of saturated even glycerides. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 27 (1950), 276;
187. Manegold, E.: Emulsionen, Heidelberg 1952;
188. Martin, J.B.: Preparation of saturated and unsaturated symmetrical monoglycerides. J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953), 5482;
189. Martin, J.B.: The equilibrium between symmetrical and unsymmetrical monoglycerides and determination of total monoglycerides. J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953), 5483;
190. Mattson, F.H., F.J. Baur und L.W. Beck: The comparative nutritive value of mono-, di-, and triglycerides. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 28 (1951), 386;

191. Mattson, F.H., J.H. Benedict, J.B. Martin und L.W. Beck: Intermediates formed during the digestion of triglycerides. *J. Nutrit.* 48 (1952), 335;
192. Mattson, F.H., J.H. Benedict und L.W. Beck: Composition of intestinal lumen lipides following the feeding of triglycerides, partial glycerides of free fatty acids. *J. Nutrit.* 53 (1954), 575;
193. Mattson, F.H., und L.W. Beck: The digestion in vitro of triglycerides by pancreatic lipase. *J. Biol. and Chemistry* 214 (1955), 115;
194. Mattson, F.H.: The digestion and absorption of fat. *Food Res.* 21 (1956), 34;
195. Mattson, F.H., und L.W. Beck: The specificity of pancreatic lipase for the primary hydroxyl groups of glycerides. *J. Biol. and Chemistry* 219 (1956), 735;
196. McInnes, A.G., N.H. Tattrie und M. Kates: Application of gas-liquid-partition-chromatography to the quantitative estimation of monoglycerides. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 37 (1960), 7;
197. Mess, R.T.A.: Die Theorie der Waschwirkung von Seife und die Technik der synthetischen Emulgatoren. *Chem. Zentralblatt* 104 (1933) I, 153;
198. Mehlenbacher, V.C.: Newer analytical methods for the fat and oil industry. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 37 (1960), 613;
199. Mehta, T.N., C.V.N. Rao, V. Laxmikanthan und S.N. Shah: Glycerolysis of peanut and mustard oils. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 32 (1955), 478;
200. Mészáros-Szeged, G.: Über die Emulgierbarkeit der Speisefette. *Z. Untersuchung Lebensmittel* 69 (1935), 318;
201. Meyer, J.A., W.L. Brown, N.E. Giltner und J.R. Guinn: Effect of emulsifiers on the stability of sausage emulsions. *Food Technol.* 18 (1964) Nr. 11, 138;

202. Monick, J. A., und R.E. Treybal: Separation of monoglycerides, diglycerides and triglycerides by liquid-liquid extraction. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 33 (1956), 193;
203. Moore, W.J.: Physical Chemistry, 4. Aufl., London 1963;
204. Moreno, J.M.M., C.G. Herrera, E.M. Delgado, C.J. del Valle und L.D. Hidalgo: Some characteristics of the membranes protecting oil emulsions in protein solutions. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 37 (1960), 582;
205. Netter, H.: Theoretische Biochemie, 1. Aufl., Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959;
206. Newman, A.A.: The aceto-glycerides - a new food ingredient. Food Manufacture 37 (1962), 525;
207. Newman, A.A.: Glycerol in food manufacturing- I. Manufacture and uses. Food Manufacture 39 (1964), 38;
208. Newman, A.A.: Glycerol in food manufacturing- II. Biochemical activity and nutritive value. Food Manufacture 39 (1964), 36;
209. Niklasch, F.: Neuzeitliche Emulgatoren. Dt. Lebensmittel-Rdsch. 55 (1959), 72;
210. Niinivaara, F., und M. Pohja: Zur Theorie der Wasserbindung des Fleisches. Fleischwirtschaft 6 (1954), 192;
211. Nogare, S.D., und A.N. Oemler: Acidimetric determination of vicinal hydroxyl by means of sodium periodate. Analyt. Chemistry 24 (1952), 902;
212. O'Connor, R.T., E.F. DuPre und R.O. Feuge: The infrared spectra of mono-, di-, and triglycerides. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 32 (1955), 88;
213. O'Connor, R.T.: Infrared absorption spectra. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 32 (1955), 624;

214. Offelt, C.W., M.M. MacMasters, E.B. Lancaster und F.R. Senti: Effect on crumb firmness. I. Mono- and Diglycerides. *Cereal Chemistry* 35 (1958), 137;
215. Offelt, C.W., C.L. Mehlretter, M.M. MacMasters, F.H. Otey und F.R. Senti: Effect on crumb firmness. II. Action of additives in relation to their chemical structure. *Cereal Chemistry* 34 (1958), 142;
216. Orten, J.M., und R.M. Dajani: A study of the effects of certain food emulsifiers in hamsters. *Food Res.* 22 (1957), 529;
217. Oser, B.L., und M. Oser: The response of hamsters to a natural type diet containing emulsifiers. *Food Res.* 22 (1957), 273;
218. Osipow, L., S. Birsan und F.D. Snell: Emulsion stability. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 34 (1957), 34;
219. Osman, E.M., S.J. Leith und M. Fles: Complexes of Amylose with surfactants. *Cereal Chemistry* 38 (1961), 449;
220. Ostrander, J., und L.R. Dugan: Some differences in composition of covering fat, intermuscular fat, and intramuscular fat of meat animals. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 39 (1962), 178;
221. Papariello, G.J., S. Chulkaratana, T. Huguchi, J.E. Martin und C.P. Kuceski: A general method for the chromatographic analysis of mono-, di- and triglycerides and the mono- and diesters of ethylene glycol and polyethylene glycol. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 37 (1960), 396;
222. Perédi, J.: Änderungen des Monoglycerid-Gehaltes und der Fettsäure-Zusammensetzung während der auf verschiedene Weise durchgeführten Fettspaltung. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 62 (1960), 1034;
223. Perry, E.S., und G.Y. Brokaw: The countercurrent distribution of pure monoglycerides and some related substances. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 32 (1955), 191;

224. Pfaff, W.: Über die Nährwerterhöhung und Strukturhaltung von Fleisch- und Wurstkonserven II. Fleischwirtschaft 11 (1959), 988;
225. Pfaff, W., und W. Kutscher: Über die Nährwerterhöhung und Strukturhaltung von Fleischerzeugnissen III. Fleischwirtschaft 13 (1961), 283;
226. Pfaff, W.: Über die Nährwerterhöhung und Strukturhaltung von Fleischerzeugnissen. IV. Fleischwirtschaft 14 (1962), 96;
227. Pohle, W.D., W.C. Mehlenbacher und J.H. Cook: Determination of monoglyceride in fats and oils by oxydation with periodic acid. Oil and Soap (1945), 115;
228. Pohle, W.D., und V.C. Mehlenbacher: Comparison of methods for the determination of glycerol by acetylation. Oil and Soap (1946), 48;
229. Pohle, W.D., und V.C. Mehlenbacher: A modification of the periodic acid method for the determination of monoglycerides and free glycerol in fats and oils. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 27 (1950), 54;
230. Privett, O.S., M.L. Blank und W.O. Lundberg: Determination of mono-, di- and triglycerides by molecular distillation and thin-layer chromatography. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 38 (1961), 312;
231. Püschel, F.: Waschaktive Stoffe und die neuere Entwicklung der Waschmittel. Nahrung 6 (1962), 388;
232. Quaadvlieg, M.: In Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Allgemeine Laboratoriumspraxis Teil 2, Stuttgart 1959, S. 101;
233. Quinlin, P., und H.J. Weiser jr.: Separation and determination of mono-, Di- and triglycerides in monoglyceride concentrates. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 35 (1958), 325;
234. Reiser, R., und J.W. Dieckert: Some recent studies on fat digestion and Absorption. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 31 (1954), 292;

235. Reiser, R., und H.G. Ramakrishna Reddy: The glyceride structure of swine depot fat. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 36 (1959), 97;
236. Sanders, J.H.: Progressing of food fats - a review. Food Technol. 13 (1958), 41;
237. Savary, P.: Remarque sur la préparation des monoglycérides. Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sci., 226 (1948), 1284;
238. Savary, P., und P. Desnuelle: Étude chromatographique de l'action de la lipase pancréatique sur des triglycérides mixtes. Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sci. 240 (1955), 2571;
239. Sayre, R.N.: Protein solubility as influenced by physiological conditions in the muscle. J. Food Sci. 28 (1963), 675;
240. Sayre, R.N., und B. Kierat: Processing characteristics of porcine muscle related to pH and temperature during rigor mortis development and to gross morphology 24 hr post-mortem. J. Food Sci. 29 (1964), 175;
241. Scott, P.G.W.: Gas chromatography techniques and applications. Food Manufacture 37 (1962), 529;
242. Seher, A.: Gemeinschaftsarbeiten der DFG, 41. Mitt. Fette-Seifen-Anstrichmittel 62 (1960), 412;
243. Seher, A.: Gemeinschaftsarbeiten der DFG, 44. Mitt. Fette-Seifen-Anstrichmittel 65 (1963), 566;
244. Seher, A.: Die Analyse nichtionogener grenzflächenaktiver Stoffe II: Nachweis von Polyglycerinen mit Hilfe der Dünnschicht-Chromatographie. Fette-Seifen-Anstrichmittel 66 (1964), 371;
245. Sherman, P.: The water binding capacity of fresh pork I, II. Food Technol. 15 (1961), 79;

246. Sherman, P.: Rheological methods for studying the physical properties of emulsifier films at the oil-water interface in ice cream. Food Technol. 15 (1961), 394;
247. Sietz, F.G.: Die Kennzahlen des Erdnußöls. Fette-Seifen-Anstrichmittel 63 (1961), 1063;
248. Sinell, H.J.: Verarbeitung von Hühnereiweiß in Brühwurst. Berliner Münchner Tierärztliche Wochenschrift 75 (1962), 48;
249. Singleton, W.S., und R.R. Benerito: Surface phenomena of fats for parenteral nutrition. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 32 (1955), 23;
250. Singleton, W.S., J.L. White, R.R. Benerito und K.F. Talluto: Fat emulsions. Effect of polyoxyethylene and alkyl content of emulsifiers on stability to sterilization. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 35 (1958), 265;
251. Smith, F.H.: Dispergieren und Homogenisieren im Dienste der chemischen Verfahrenstechnik und der Nahrungsmittel-Industrie. Fette-Seifen-Anstrichmittel 62 (1960), 954;
252. Susi, H., S.G. Morris und W.E. Scott: Differentiation of 1- and 2-mono-glycerides by near infrared absorption spectroscopy. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 38 (1961), 199;
253. Swift, C.E., M.D. Berman und C. Lockett: Factors affecting the water retention of beef. II. Food Technol. 14 (1960), 74;
254. Swift, C.E., C. Lockett und A.J. Fryar: Comminuted meat emulsions - the capacity of meats for emulsifying fat. Food Technol. 15 (1961), 468;
255. Swift, C.E., und W.L. Sulzbacher: Factors affecting meat proteins as emulsions stabilizers. Food Technol. 17 (1963) Nr. 2, 106;
256. Swift, C.E., und W.L. Sulzbacher: Theory of emulsions: Physical and chemical makeup of sausage ingredients. National Provisioner (1963), Nr. 11, 12;

257. Sykes, P.: Reaktionsmechanismen der organischen Chemie, Weinheim 1964;
258. Széplaky, M.: Anreicherung von Monoglyceriden durch Molekulardestillation, Fette-Seifen-Anstrichmittel 59 (1957), 505;
259. Szeredy, I.: Fettanalytische Untersuchungen, Fleischwirtschaft 11 (1959), 672;
260. Schmidt, H.E.: Colorimetrische Methode zur Bestimmung von 1-Monoglyceriden in Eiskrem, Fette-Seifen-Anstrichmittel 65 (1963), 488;
261. Schönberg, F.: Ein Beitrag zur Veränderung der Histostruktur des Muskelfleisches (Skelettmuskulatur) während der Herstellung von Brühwurstbrät, Arch. Lebensmittelhyg. 8 (1957), 121;
262. Schormüller, J.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961;
263. Schulz, E.: Verfahren zur Herstellung von gut benetzbaren und schnell löslichen Milchprodukten, Milchwissenschaft 17 (1962), 314;
264. Schwarz, H.W.: Schaumstabilität, Fette-Seifen-Anstrichmittel 66 (1964), 380;
265. Sary, Z.: Leber und Galle. In: Flaschenträger und Lehnartz, Physiologische Chemie II, 2 a, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956;
266. Stauff, J.: Kolloidchemie, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960;
267. Stevens, C.E.: Nonionic surfactants, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 34 (1957), 181;
268. Stirton, A.J.: Fat-based surface-active agents, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 31 (1954), 579;
269. Strandine, E.J., G.T. Carlin, G.A. Werner und R.P. Hopper: Effect of monoglycerides on starch flour and bread; a microscopic and chemical study. Cereal Chemistry 28 (1951), 449;

270. Tauber, F.W.: Their effect on sausage and other processing operations. National Provisioner 139 (1958) Nr. 15, 110.
271. Täufel, K., und W. Preiß: Über die Umesterung von Neutralfetten mit Buttersäure. Z. Untersuchung Lebensmittel 58 (1929), 425;
272. Täufel, K.: Zur Frage der biologischen Wertigkeit der Nahrungsfette, Dt. Lebensmittel-Rdsch. 45 (1949), 247;
273. Täufel, K.: Die physiologisch-chemischen Wirkungen der Fette. Wissenschaftl. Annalen 1 (1952), 577;
274. Täufel, K.: Das Fett in seiner Wechselwirkung mit anderen Konstituenten der Lebensmittel. Fette-Seifen-Anstrichmittel 55 (1953), 23;
275. Täufel, K.: Artfremde Substanzen als Lebensmittelzusätze in der Sicht des Lebensmittel-Chemikers und Technologen. Nahrung 1 (1957), 24;
276. Täufel, K., G. Müller und Cl. Franzke: Über die Adduktbildung langkettiger Fettsäuren mit Harnstoff. Nahrung 2 (1958), 255;
277. Täufel, K.: Einige Betrachtungen über den Fettstoffwechsel. Ernährungsforschung 5 (1960), 95;
278. Täufel, K., Cl. Franzke und J. Schlicker: Zur katalytischen Glycerinolyse von natürlichen Fetten in Pyridin. Fette-Seifen-Anstrichmittel 64 (1962), 513;
279. Terplan, G., und B. Schlatterer: Zur Bedeutung von Monoglyceriden für die Fleischverarbeitung, unveröffentlicht;
280. Tonomura, Y., S. Tokura und K. Sekiya: Binding of myosin A to F-actin. J. Biological Chem. 237 (1962), 1074;
281. Trautmann, J.C.: Fat-emulsifying properties of prerigor and postrigor pork proteins. Food Technol. 18 (1964) Nr. 7, 121;

282. Treon, J.F., M. Brin und F.J. Domingues: Metabolism of glyceryl lactate-C-14 palmitate by rats. *Agric. Food Chem.* 10 (1962), 111;
283. Tsuchya, T.: Umesterung von Fetten mit Glycerin. Ref. in: *Chem. Zentralblatt* 105 (1934) I, 1411;
284. van den Tempel, M.: Stability of oil-in-water emulsions II. *Recueil trav. Chim. Pays bas* 72 (1953), 433;
285. van den Tempel, M.: Coagulation von Öl-in-Wasser Emulsionen. *Sec. Intern. Congress of surface activity*, London 1957;
286. Wachs, W., und Chr. Heine: Darstellung von Monoglyceriden ungesättigter Fettsäuren mit Hilfe der Molekulardestillation und Untersuchung ihrer emulgierenden Eigenschaften. *Fette und Seifen* 54 (1952), 760;
287. Wachs, W.: Über eine verbesserte Molekulardestillations-Apparatur nach Utzinger und ihre Anwendung bei fettchemischen Arbeiten. *Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch.* 96 (1953), 168;
288. Wachs, W.: Biologische Wertunterschiede und Grenzflächenerscheinungen der stereoisomeren Formen ungesättigter Fettsäuren. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 58 (1956), 257;
289. Wachs, W.: Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Grenzflächenaktivität, Emulsions-Stabilität und HLB-Wert bei nichtionischen Emulgatoren. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 62 (1960), 803;
290. Wachs, W.: Herstellung neuzeitlicher Speisefette und ein Beitrag zu ihrer Analytik. *Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch.* 113 (1960), 213;
291. Wachs, W., H. Schwarz und K. Zürcher: Über das Grenzflächenverhalten essentieller Fettsäuren und einiger ihrer Stereoisomeren. *Z. Naturforschung* 15 b (1960), 646;

292. Wachs, W.: Öle und Fette, Teil 1, Berlin 1961;
293. Wachs, W.: Öle und Fette, Teil 2, Berlin-Hamburg 1964;
294. Wachs, W.: Emulgatoren in der Lebensmittelchemie. Bundesgesundheitsbl. 1962, 238;
295. Wachs, W., und S. Hayano: Über Beziehungen zwischen HLB-Wert und kritischer Micellkonzentration bei Fettsäuremonoestern der Saccharose. Fette-Seifen-Anstrichmittel 64 (1962), 1043;
296. Waldt, L.M., E.J. Debreczeni, M. Schwarz und T.O'Keefe: Peanut lipoprotein. Food Technol. 17 (1963), Nr. 7, 107;
297. Wierbicki, E., M.G. Tiede und R.C. Burrell: Die Bestimmung der Fleischquellung als Methode zur Untersuchung der Wasserbindungskapazität von Muskelproteinen mit geringem Saft-haltevermögen. Fleischwirtschaft 14 (1962), 948;
298. Wilmsmann, H., und A. Marks: Zur Reaktion oberflächenaktiver Verbindungen mit Keratin und Enzymen. Fette-Seifen-Anstrichmittel 61 (1959), 965;
299. Wilson, G.D.: Meat emulsions, In: The Science of Meat and Meat Products, San Francisco und London 1960;
300. Wismer-Pedersen, J., und E.J. Briskey: Relationship of postmortem acidity and temperature. Food Technol. 15 (1961), 232;
301. Wolf, K.L.: Physik und Chemie der Grenzflächen, Bd. 1, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957;
302. Wolf, K.L.: Physik und Chemie der Grenzflächen, Bd. 2, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959;
303. Wurziger, J., und W. Gebauer: Beiträge zur Untersuchung und lebensmittelrechtlichen Beurteilung von Emulgatoren. Fette-Seifen-Anstrichmittel 63 (1961), 523;

304. Yeadon, D.A., L.A. Goldblatt und A.M. Altschul: Lecithin in oil-in-water-emulsions, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 35 (1958), 435; ,
305. Youngs, C.G.: Glyceride structure of fats, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 36 (1959), 664;

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. L. Kotter für die Überlassung des Themas und die freundliche Förderung der Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Herrn Prof. Dr. G. Terplan, jetzt Hannover, danke ich für die jederzeit gewährte Unterstützung.

Außerdem bin ich Herrn Dr. E. Rendlen und der Firma Gewürzmüller, Stuttgart-Feuerbach, für das freundliche Entgegenkommen bei der Durchführung der praktischen Versuche zu Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Dr. R. Wellhäuser für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

LEBENS LAUF

Am 25. Januar 1940 wurde ich, Bert Schlatterer, als Sohn des Metzgermeisters Albert Schlatterer und seiner Ehefrau Olga, geb. Scheuring, in Calw geboren.

Nach 4 Jahren Volksschule besuchte ich 9 Klassen des Gymnasiums Calw, wo ich 1959 die Reifeprüfung ablegte. Danach begann ich das Studium der Tiermedizin an der Ludwig-Maximilians-Universität München, das ich hier 1964 nach 9 Fachsemestern mit der tierärztlichen Prüfung abschloß. Seit dem 5. August 1964 bin ich bestallter Tierarzt.

